ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



44. BAND HEFT 2 SEPTEMBER 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

W. A. Alexander und *H.-J. Schumacher*, Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Chloral. (Eingegangen am 16. 8. 39.)

W. Rüdorff, Kristallstruktur der Säureverbindungen des Graphits. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 8. 39.)

H. Schwindt, Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenzleitfähigkeit. 7. Mitteilung. (Eingegangen am 23. 8. 39.)

P. Wulff und *H. Schwindt*, Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenzleitfähigkeit. 8. Mitteilung. (Eingegangen am 23. 8. 39.)

Th. Dreisch und *O. Kallscheuer*, Die Absorption der anorganischen Farbsalzlösungen im nahen Ultrarot. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 8. 39.)

Paul Günther und *Luise Holzapfel*, Die Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und von Eis. (Eingegangen am 29. 8. 39.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetallischen Legierungen. IV[1]).

Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft des α-Schwefelsilbers.

Von

H. Reinhold und **Karl Schmitt**[2]).

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 39.)

I. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Schwefeldruck (Leitfähigkeits-Isothermen) und von der Temperatur (Leitfähigkeits-Isobaren). — II. Die Abhängigkeit des Gehaltes an überschüssigem Schwefel vom Schwefeldruck (Absorptions-Isothermen) und von der Temperatur (Absorptions-Isobaren). — III. Thermokraftmessungen. — IV. Diskussion der Versuchsergebnisse. 1. Die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Thermokraft. 2. Die Beziehung zwischen Leitfähigkeit, Überschußkonzentration des Schwefels und Schwefeldruck. 3. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit.

Die meisten elektronisch leitenden Halbleiter besitzen ein elektrisches Leitvermögen, das durch geringe Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung bedingt ist, und mit dieser stark variiert. Eine Zunahme der Leitfähigkeit, oft um viele Zehnerpotenzen, wird z. B. beobachtet bei Überschuß der negativen Komponenten in folgenden Verbindungen[3]): $CuCl$, $CuBr$, CuJ, Cu_2O, Cu_2S, Cu_2Se, Cu_2Te, NiO, CoO, FeO. In allen diesen Fällen ist bei Aufnahme der negativen Komponente im Überschuß (das ist gleichbedeutend mit einem entsprechenden Metalldefizit) Übergang des Metalls in eine höhere Oxydationsstufe möglich. Im Sinne der Fehlordnungstheorie ist aus der Zunahme der Leitfähigkeit dieser Halbleiter auf Elektronendefektleitung zu schließen.

Weniger zahlreich sind die Fälle, bei denen bei Aufnahme der negativen Komponente über die normale Zusammensetzung eine Verminderung der Leitfähigkeit beobachtet wird. So nimmt nach

---

[1]) Vgl. H. Reinhold und H. Möhring, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 221 (= loc. cit. I). H. Reinhold und H. Seidel, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 245 (= loc. cit. II). H. Reinhold und H. Bräuninger, Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 397 (= loc. cit. III). [2]) D 26. [3]) Literaturübersicht bis 1933 vgl. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181. Zahlreiche weitere Arbeiten in Z. physik. Chem., vgl. auch Anmerkung 1.

C. Wagner[1]) die Leitfähigkeit des ZnO und des CdO mit steigendem Sauerstoffdruck der umgebenden Atmosphäre ab. Hieraus wird auf Elektronenüberschußleitung der Halbleiter geschlossen.

Auch die elektrische Leitfähigkeit des Schwefelsilbers kann durch Variation des Schwefelpartialdruckes der umgebenden Atmosphäre um 1 bis 2 Zehnerpotenzen variiert werden, und zwar nimmt die Leitfähigkeit mit steigendem Partialdruck des Schwefels ab. Dies gilt sowohl für die oberhalb 179° C beständige reguläre α-Modifikation[2]) als auch für die hexagonale Tieftemperatur-(β-)Modifikation[3]). Befreit man das Schwefelsilber von überschüssigem Schwefel – durch Erhitzen im Vakuum in Gegenwart von überschüssigem Silber,

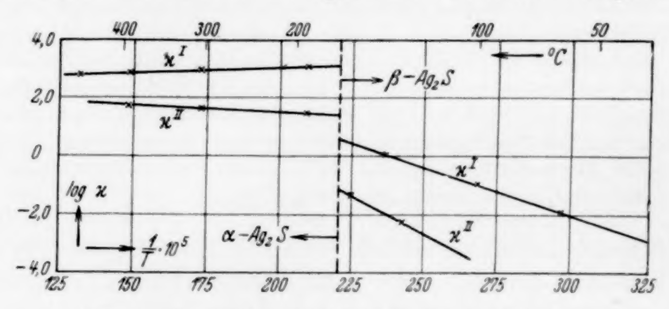


Fig. 1. Spezifische Leitfähigkeit des α-(β-) Ag_2S.
$\varkappa^I$: schwefelfreies Ag_2S; $\varkappa^{II}$: mit Schwefel vom Sättigungsdruck im Gleichgewicht stehendes Ag_2S.

oder durch Überleiten eines indifferenten Gasstroms bei Temperaturen oberhalb 350° C — so erhält man obere Grenzwerte der Leitfähigkeit. Diese sind, unabhängig von der Temperatur, bei der die Entschwefelung vorgenommen wurde, sehr genau reproduzierbar und müssen daher als Eigenleitfähigkeit des schwefelfreien Schwefelsilbers angesehen werden. Der Temperaturkoeffizient dieser Grenzleitfähigkeit ist negativ (metallisch). In Gegenwart von gesättigtem Schwefeldampf erhält man ebenso genau reproduzierbare untere Grenzwerte der Leitfähigkeit. Hierbei ist es gleichgültig, ob der Leitfähigkeitskörper in flüssigem Schwefel eintaucht oder ob er mit dampfförmigem, mit flüssigem Schwefel im Gleichgewicht befindlichem Schwefel in

[1]) C. Wagner und H. H. Baumbach, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199. Vgl. auch W. Meyer, Z. Physik **85** (1933) 278. [2]) C. Tubandt und H. Reinhold, Z. Elektrochem. **37** (1931) 589. [3]) H. Reinhold und H. Möhring, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 178.

Berührung steht. Die beiden Grenzkurven der spezifischen Leitfähigkeit des α- bzw. β-Schwefelsilbers sind in Fig. 1 eingezeichnet.

Aufgabe der nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen war es, das Gebiet zwischen den beiden Grenzkurven zu erfassen, d. h. die spezifische Leitfähigkeit des Schwefelsilbers bei konstanter Temperatur und wechselndem Schwefeldruck (Leitfähigkeits-Isothermen) bzw. bei konstantem Schwefeldruck und wechselnder Temperatur (Leitfähigkeits-Isobaren) zu messen. Da im Sinne der Fehlordnungstheorie der Leitfähigkeit von Halbleitern weniger die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Partialdruck des Schwefels als die von der Konzentration des Schwefelsilbers an überschüssigem Schwefel von Interesse ist, so wurde ferner die Absorption des Schwefels durch Schwefelsilber, gleichfalls in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Partialdruck des Schwefels untersucht. Schließlich wurde die Thermokraft der Thermoketten $Pt/\alpha\text{-}Ag_2S$, bei konstanten Schwefeldrucken gemessen. Im Gegensatz zu den früher untersuchten halbmetallischen Legierungen ($\alpha\text{-}Cu_{2-x}Se$, $\alpha\text{-}Cu_{2-x}Te$, vgl. loc. cit. I, II, III) sind die einzelnen Meßgrößen (Leitfähigkeit und Thermokraft) von der Art der thermischen Vorbehandlung vollkommen unabhängig; sie beziehen sich daher jeweils, ohne daß besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich sind, auf im thermischen Gleichgewicht befindliches Material. Da ferner die gemessenen Werte ungewöhnlich genau reproduzierbar sind, so stellen die Ergebnisse dieser Untersuchungen ein besonders wertvolles Material zur Prüfung der aus der Elektronentheorie folgenden Beziehung zwischen Thermokraft und Leitfähigkeit, sowie der aus der Fehlordnungstheorie folgenden Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Konzentration bzw. Partialdruck des Schwefels dar.

In einer unmittelbar folgenden Arbeit wird über einen bei den Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Effekt berichtet, der in Beziehung zur thermischen Dissoziation des Schwefeldampfes steht. Es wird gezeigt, wie dieser neue Effekt benutzt werden kann, um die Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes durch Bestimmung der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers zu messen.

Es wurden unter anderen folgende Symbole verwendet:

T_{Ag_2S} = absolute Temperatur des Leitfähigkeitskörpers (Ag_2S).
T_S = absolute Temperatur des (festen oder flüssigen) Schwefels.
T_S^* = Schmelztemperatur des Schwefels.
p_S = Gleichgewichtsdruck des Schwefels bei der Temperatur T_S in Millimeter Hg.

$c^S_{T_{Ag_2S}}$ = Überschußkonzentration des Schwefels im Ag_2S bei konstanter Temperatur des Ag_2S, gemessen im Absorptionsgefäß ohne Kapillare (Absorptions-Isotherme).

$c^{*S}_{T_{Ag_2S}}$ = dasselbe gemessen im Absorptionsgefäß mit Kapillare.

$c^S_{p_S}$ = Überschußkonzentration des Schwefels im Ag_2S bei konstantem Schwefeldruck (Absorptions-Isobare).

$\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}}$ = Leitfähigkeit des Ag_2S bei konstanter Temperatur des Leitfähigkeitskörpers (Leitfähigkeits-Isotherme).

$\varkappa^{Ag_2S}_{T_S}$; $\varkappa^{Ag_2S}_{p_S}$ = Leitfähigkeit des Ag_2S bei konstanter Temperatur bzw. konstantem Druck des Schwefels (Leitfähigkeits-Isobare).

$\varkappa^{Ag_2S}_{c_S}$ = Leitfähigkeit des Ag_2S bei konstanter Überschußkonzentration des Schwefels.

I. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Schwefeldruck (Leitfähigkeits-Isothermen) und von der Temperatur (Leitfähigkeits-Isobaren).

Zu den Leitfähigkeitsmessungen wurden Schwefelsilberdrähte benutzt, die dadurch hergestellt wurden, daß an Platinelektroden angeschmolzene Silberdrähte von 40 cm Länge und 1 mm Durchmesser in flüssigen Schwefel von etwa 200° C eingetaucht wurden. Man erhält auf diese Weise, wie früher beschrieben, kompakte, von Hohlräumen freie Ag_2S-Drähte von sehr gut reproduzierbarer Leitfähigkeit. Um jedoch von gelegentlichen, die Widerstandskapazität ändernden Unregelmäßigkeiten bei der Sulfurierung der Drähte vollkommen unabhängig zu sein, wurde in folgender Weise vorgegangen: Es wurde eine ganze Anzahl von Silberdrähten gleicher Länge und gleichen Querschnittes in der angegebenen Weise hergestellt und bei 300° C gemessen. Hierbei betrug der Schwefeldruck, mit dem die Drähte im Gleichgewicht waren, ~ 2 mm Hg entsprechend $t_S = 200°$ C. Aus den gut übereinstimmenden Widerstandswerten wurde der Mittelwert gebildet. Hieraus wurde, unter Berücksichtigung der bei der Sulfurierung eintretenden Volumänderung senkrecht zur Längsachse der Drähte, die spezifische Leitfähigkeit nach folgender Gleichung berechnet[1]):

$$\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = \frac{1}{W_{Ag_2S}} \cdot \frac{l_{Ag}}{r^2_{Ag} \cdot \pi} \cdot \frac{V_{Ag}}{\frac{1}{2} V_{Ag_2S}} \tag{1}$$

(l_{Ag} und r_{Ag} = Länge und Radius des Silberdrahtes, V = Atom- bzw. Molvolumen, berechnet mit $d_{Ag} = 10{\cdot}47$ bzw. $d_{Ag_2S} = 7{\cdot}24$. Die Änderung der Dichte mit der Temperatur wurde vernachlässigt.) Der

[1]) Vgl. K. Fischbeck, Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 372. C. Tubandt und H. Reinhold, Z. Elektrochem. **37** (1931) 589.

zur Eichung verwendete Wert der spezifischen Leitfähigkeit für $t_{Ag_2S} = 300°$ C und $t_S = 200°$ C ($p_S \approx 2$ mm Hg) betrug $53{\cdot}2\ \Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$.

Für jeden neuhergestellten Draht konnte nun aus dem unter den gleichen Versuchsbedingungen gemessenen Widerstand und der nunmehr bekannten spezifischen Leitfähigkeit die „Widerstandskapazität" berechnet, der Leitfähigkeitskörper also „geeicht" werden.

Die unter beliebigen äußeren Bedingungen gemessenen Leitfähigkeitswerte sind daher auf Grund dieser Eichung miteinander streng vergleichbar, während die Absolutwerte nicht genauer sind als der zur Eichung des Leitfähigkeitskörpers verwendete Bezugswert der Leitfähigkeit. Die Dimensionen des Schwefelsilberdrahtes wurden so gewählt, daß die Widerstände in einer WHEATSTONEschen Brückenschaltung mit Wechselstrom und Telephon gemessen werden konnten.

Das Leitfähigkeitsgefäß (vgl. die unmittelbar folgende Arbeit, Fig. 5), in das der bereits formierte Leitfähigkeitskörper eingeschmolzen war, und das in seinem unteren Teil mit mehrfach sublimiertem Schwefel beschickt war, wurde mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Mit Hilfe zweier elektrischer Öfen konnten die beiden den Schwefel bzw. den Leitfähigkeitskörper enthaltenden Räume des Leitfähigkeitsgefäßes unabhängig voneinander erhitzt werden. Bei Temperaturen des Schwefelraumes unterhalb 100° C wurden statt des elektrischen Ofens Wasserbäder, Kältemischungen, Trockeneismischungen und flüssige Luft verwendet. Durch die Schwefeltemperatur ist ein bestimmter Partialdruck des Schwefels im Leitfähigkeitsgefäß definiert. Es wurden sowohl Isobaren der Leitfähigkeit $[\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(T_{Ag_2S})]$ als auch Isothermen der Leitfähigkeit $[\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(T_S)$ bzw. $\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(p_S)]$ gemessen. Hierbei waren Schwefelraum und Leitfähigkeitsraum durch eine etwa 3 mm weite und 80 mm lange Kapillare voneinander getrennt. (Die Bedeutung dieser Kapillare wird in der unmittelbar folgenden Arbeit erläutert.) Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde bei kaltem Schwefelraum der Leitfähigkeitsraum auf etwa 400° bis 450° C erhitzt, um den Leitfähigkeitskörper von überschüssigem Schwefel zu befreien.

Das Ergebnis der Messungen ist in den Fig. 2, 3 und 5 graphisch dargestellt. Es ergibt sich folgendes:

1. Leitfähigkeits-Isothermen: Trägt man den Logarithmus der Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur des Leitfähigkeitskörpers als Funktion der reziproken absoluten Temperatur des Schwefels auf (vgl. Fig. 2), so erhält man eine Schar von Geraden, deren

Richtung bei der Schmelztemperatur des Schwefels sich ändert. Die Richtungsänderung der Leitfähigkeits-Isothermen entspricht (vgl. weiter unten) der Richtungsänderung der Dampfdruckkurve des

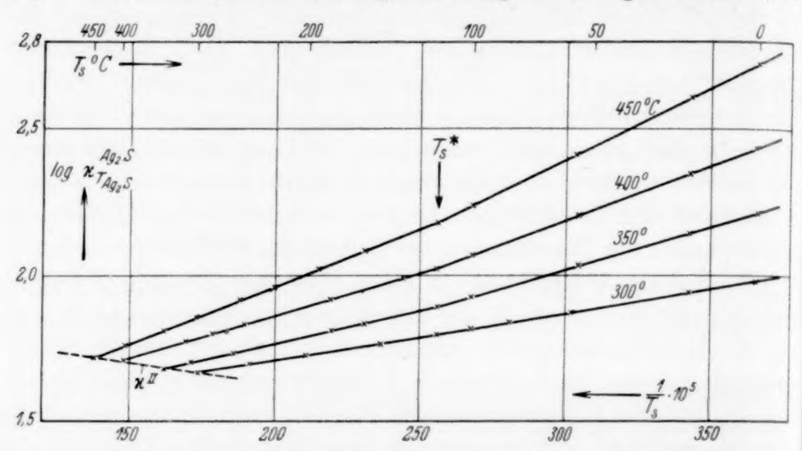


Fig. 2. Leitfähigkeits-Isothermen: $\log \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(1/T_S)$.
Kurve $\varkappa^{II}$ entspricht der Kurve in Fig. 1.

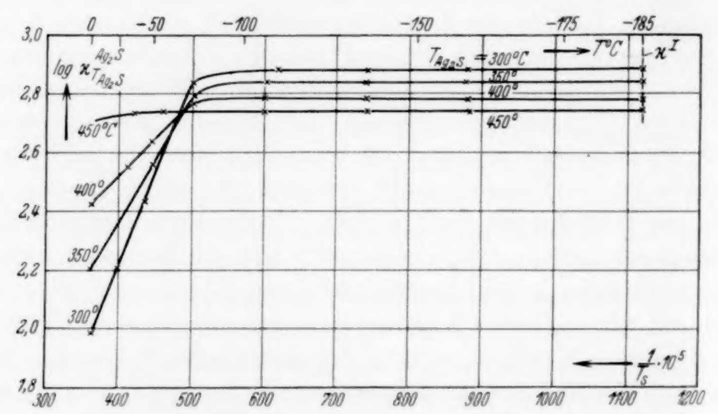


Fig. 2a. Leitfähigkeits-Isothermen: $\log \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(1/T_S)$.
Kurve $\varkappa^{I}$ entspricht der Kurve in Fig. 1.

Schwefels am Schmelzpunkt. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers noch in vollkommen reproduzierbarer Weise auf die geringen Schwefeldrucke reagiert, die einer Temperatur von etwa $-70°$ C entsprechen. Erst bei noch tieferen Temperaturen wird die Leitfähigkeit von der Temperatur bzw. dem

zugehörigen Partialdruck des Schwefels unabhängig (vgl. Fig. 2a). Der dann erreichte obere Grenzwert der Leitfähigkeit entspricht dem in Fig. 1 mit $\varkappa^{\mathrm{I}}$ bezeichneten Wert des schwefelfreien Schwefelsilbers. Auch die dem Sättigungswert des Schwefels bei der Temperatur der einzelnen Isothermen entsprechende Leitfähigkeitskurve ist in Fig. 2 mit eingezeichnet worden (vgl. $\varkappa^{\mathrm{II}}$). Sie entspricht sehr genau der in Fig. 1 eingezeichneten unteren Grenzkurve der Leitfähigkeit $\varkappa^{\mathrm{II}}$. Die Feststellung, daß die Leitfähigkeits-Isothermen sich bei tiefen Temperaturen schneiden (vgl. Fig. 2a) entspricht der früheren Beobachtung, daß die Leitfähigkeit des schwefelfreien α-Schwefelsilbers (vgl. Fig. 1: $\varkappa^{\mathrm{I}}$) und die Leitfähigkeit des mit gesättigtem Schwefeldampf im Gleichgewicht befindlichen Schwefelsilber (vgl. Fig. 1: $\varkappa^{\mathrm{II}}$) entgegengesetzte Temperaturkoeffizienten besitzen.

Zur Darstellung der Leitfähigkeits-Isothermen wurden empirische Gleichungen von der allgemeinen Form:

$$\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = A \cdot e^{-B/T_S} \tag{2}$$

verwendet.

Die Zahlenwerte der Konstanten sind in der Tabelle 1 aufgezeichnet. Die in Fig. 2 eingezeichneten Kurven sind mit diesen Konstanten berechnet worden. Sie stellen die experimentell gefundenen Werte (durch $\times$ bezeichnet) mit großer Genauigkeit dar. Die unter I aufgeführten Konstanten beziehen sich auf flüssigen Schwefel ($T_S > T_S^*$), die unter II aufgeführten Konstanten auf das Temperaturgebiet des festen Schwefels ($T_S < T_S^*$).

Tabelle 1. Leitfähigkeits-Isothermen: $\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = A \cdot e^{-B/T_S}$.

T_{Ag_2S} °C	I: $T_S > T_S^*$		II: $T_S < T_S^*$	
	A	B	A	B
300	26	340	23	390
350	20	520	15	660
400	19	660	12	850
450	19	710	9	1120

Es ist naheliegend, in der Funktion: $\log \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(1/T_S)$ die Variable T_S durch den Partialdruck des Schwefels (p_S) zu ersetzen. Entsprechend der aus der Dampfdruckkurve folgenden Beziehung: $\log p_S = f(1/T_S)$ ergibt sich dann die Beziehung: $\log \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(\log p_S)$. Trägt man entsprechend dieser Beziehung die Meßergebnisse graphisch auf, so erhält man (vgl. Fig. 3) gerade Linien, die bemerkenswerter-

weise am Schmelzpunkt des Schwefels (T_S^*) keine Richtungsänderung mehr aufweisen. Hierzu ist zu bemerken, daß die Dampfdrucke des festen Schwefels nur bis 50° C bekannt sind[1]). Bei tieferen Temperaturen mußten daher die Dampfdrucke extrapoliert werden. Da die Dampfdrucke des festen Schwefels nicht sehr genau bekannt sind,

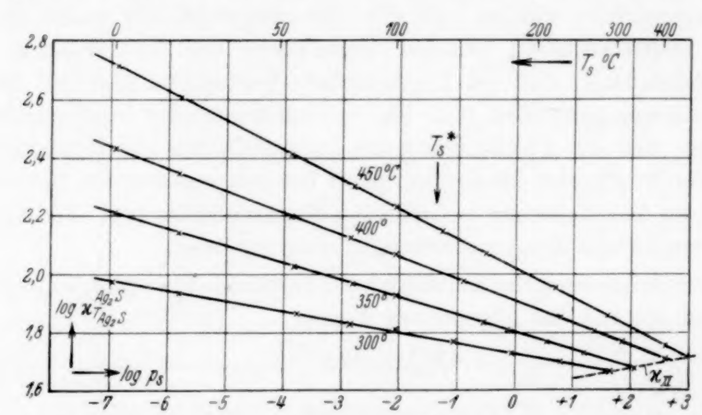


Fig. 3. Leitfähigkeits-Isothermen: $\varkappa_{T_{Ag_2}}^{Ag_2S} = f(1/T_s) = f(\log p_S)$.

Tabelle 2. Berechnung der Dampfdruckkurve des festen Schwefels: $\log p_S = f(1/T_S)$.

T_{Ag_2S} ° C	$\log p_S$	$\log \varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S}$	T_S ° C
300		1·940	19·7
350	— 5·8	2·140	19·5
400		2·340	20
450		2·600	20·0
300		1·870	50·8
350	— 4·0	2·070	50
400		2·215	49·7
450		2·430	50·3

wurde zur Prüfung der Beziehung zweckmäßiger folgendermaßen verfahren: Es wurde nämlich zunächst die Beziehung:

$$\log \varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(\log p_S)$$

für das Temperaturgebiet der flüssigen Schwefelphase, für das die Dampfdruckkurve genauer bekannt ist, graphisch aufgetragen und in das Gebiet der festen Schwefelphase hinein linear extrapoliert. Sodann wurden (vgl. Tabelle 2) für eine Reihe von Leitfähigkeitswerten

[1]) Landolt-Börnstein II, 1337.

dieser Isothermen im Gebiet der festen Schwefelphase die zugehörigen Temperaturen aus den Isothermen: $\log \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(1/T_S)$ der Fig. 2 entnommen. Man erhielt so eine Reihe von zusammengehörigen Werten des Schwefeldruckes und der Temperatur im Gebiet der festen Schwefelphase, die in das $p_S - T_S$-Diagramm des Schwefels eingetragen wurden. Dieses Verfahren wurde für jedes Wertepaar von Druck und Temperatur, entsprechend den vier Isothermen der Fig. 2 und 3 viermal wiederholt. Hierbei ergaben sich für die zum gleichen Druck gehörigen Temperaturen sehr genau die gleichen Werte. Zur Erläuterung des Verfahrens führen wir in Tabelle 2 die zur Berechnung benutzten Daten für zwei Temperaturen (20° und 50° C) an. Die erhaltenen Werte von Druck und Temperatur ergeben die Dampfdruckkurve des festen Schwefels, die in Fig. 4 gestrichelt eingezeichnet ist. Die experimentell gemessenen Werte (mit × bezeichnet) schließen sich dieser gut an. Da die Funktion: $\log \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(1/T_S)$ im Temperaturgebiet der festen Schwefelphase bis etwa 0° C linear verläuft (vgl. Fig. 2), so erscheint es gerechtfertigt, nach dem angegebenen Verfahren auch die Funktion $\log \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(\log p_S)$ bis zu dieser Temperatur zu extrapolieren. Es ergibt sich also, daß die Leitfähigkeit des α-Ag_2S noch auf Schwefeldrucke von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-8} mm Hg in definierter Weise anspricht. Die Messung dieser kleinen Schwefeldrucke kann daher nunmehr mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen unter Benutzung der in Fig. 3 verzeichneten Leitfähigkeits-Isothermen sehr genau durchgeführt werden[1]).

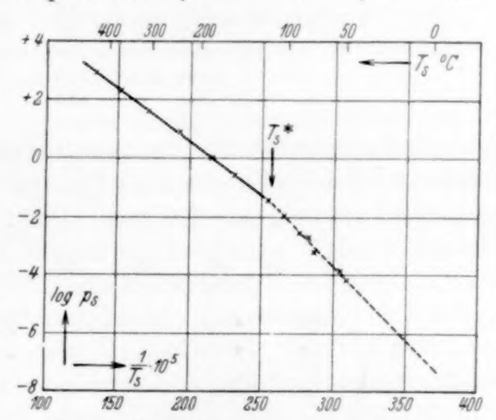


Fig. 4. Dampfdruckkurve des Schwefels: $\log p_S = f(1/T_S)$.

Entsprechend der vorstehend begründeten bilogarithmischen Beziehung zwischen der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers und dem Schwefelpartialdruck kann nunmehr das experimentelle Material über

[1]) Über eine Anwendung der Bestimmung der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers zu kinetischen Untersuchungen vgl. H. REINHOLD, W. APPEL und P. FRISCH, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 273.

das ganze Existenzgebiet des festen und flüssigen Schwefels von 0° C bis zur jeweiligen Temperatur des Sättigungsdruckes durch Gleichungen von der Form:

$$\varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = a \cdot p_S^{-1/n} \quad (3)$$

wiedergegeben werden.

Für die vier Isothermen ist der Zahlenwert der empirischen Konstanten (a und n) aus Tabelle 3 zu entnehmen. Eine Diskussion dieser Beziehung erfolgt weiter unten.

Tabelle 3. Leitfähigkeits-Isothermen: $\varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = a \cdot p_S^{-1/n}$.

T_{Ag_2S}	a	n
300	53	28
350	63	16·7
400	80	13·2
450	105	9·8
500	130	8·9

2. Leitfähigkeits-Isobaren (Fig. 5). Wie Fig. 5 zeigt, erhält man mit den Ordinaten $\log \varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S}$ und $1/T_{Ag_2S}$ für die Parameter: $p_S = 0{\cdot}05$ bzw. $0{\cdot}5$ bzw. $2{\cdot}0$, bzw. 11 mm Hg, eine Schar von Geraden

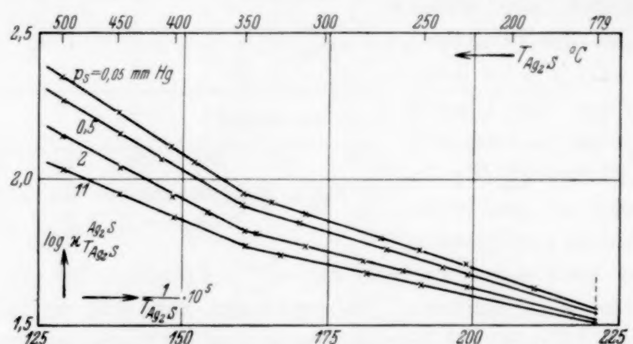


Fig. 5. Leitfähigkeits-Isobaren: $\log \varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_{Ag_2S})$.

die in der Nähe von $T_{Ag_2S} = 350°$ C eine deutliche Richtungsänderung erfahren. Wie weiter unten noch gezeigt wird, tritt eine ähnliche Anomalie bei den Absorptions-Isobaren auf. Eine Deutung dieser Unstetigkeit ist zur Zeit nicht möglich. Die Leitfähigkeits-Isobaren werden durch Gleichungen von der Form:

$$\varkappa_{p_S}^{Ag_2S} = A' \cdot e^{-B'/T_{Ag_2S}} \quad (4)$$

dargestellt, deren Konstanten in Tabelle 4 verzeichnet sind. Die unter I aufgeführten Konstanten beziehen sich auf Temperaturen

oberhalb, die unter II aufgeführten auf Temperaturen unterhalb des Knickpunktes der Isobaren (etwa 350° C). Der Geltungsbereich der Gleichungen ist aus Fig. 5 zu entnehmen.

Tabelle 4. Leitfähigkeits-Isobaren: $\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = A' \cdot e^{-B'/T_{Ag_2S}}$.

p_S mm Hg	I: $T_{Ag_2S} > 350°$ C		II: $T_{Ag_2S} < 350°$ C	
	A'	B'	A'	B'
0·05	8560	2840	5380	2600
0·5	5380	2600	670	1200
2	2500	2220	460	1200
11	890	1690	300	1000

II. Die Abhängigkeit des Gehaltes an überschüssigem Schwefel vom Schwefeldruck (Absorptions-Isothermen) und von der Temperatur (Absorptions-Isobaren).

Zur Bestimmung der mit einem vorgegebenen Schwefeldruck im Gleichgewicht befindlichen überschüssigen Schwefelmenge im Schwefelsilber wurde zunächst in folgender Weise vorgegangen: Ein Schwefelsilberdraht, der aus einem Silberdraht von etwa 40 cm Länge und 1 mm Durchmesser in der bereits beschriebenen Weise hergestellt worden war, wurde im oberen Teil eines zylinderförmigen Reaktionsgefäßes an einem Glasschliff aufgehängt. Im unteren Teil des evakuierbaren Gefäßes befand sich der Schwefel. Schwefelsilberraum und Schwefelraum waren, wie bei den Leitfähigkeitsmessungen, durch eine Kapillare getrennt und konnten durch zwei Öfen unabhängig voneinander auf die Versuchstemperaturen erhitzt werden. Der Absorptionsvorgang konnte durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden. Da, wie aus der Untersuchung des Anlaufvorganges bekannt ist, für die Absorptionsgeschwindigkeit nicht die (sehr kleine) Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels, sondern die (sehr große) Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers (= Silberionen + Elektronen) maßgebend ist, stellt sich das Absorptionsgleichgewicht sehr rasch ein. Zur Beendigung des Versuches wurde das Schwefelsilber rasch in einem mit Stickstoff gefüllten Raum überführt und abgeschreckt.

Vorversuche hatten ergeben, daß die Menge des überschüssigen Schwefels so gering ist, daß sie mit den üblichen Methoden nicht genügend genau bestimmt werden konnte. Dagegen führte folgendes Verfahren zu sehr genauen Ergebnissen: Aus dem Schwefelsilberdraht wurden nach der Absorption je zwei etwa 1·5 bis 2 g schwere Preßkörper hergestellt, die auf einer Mikrowaage auf 10^{-6} g genau

gewogen wurden. Die Preßkörper wurden dann in der Reihenfolge: Ag/Ag_2S I$/Ag_2S$ II im Kontakt mit einem Silberblech eingespannt und auf 200° C erhitzt. Bei dieser Temperatur wandert das Silber in einer dem überschüssigen Schwefel äquivalenten Menge in das Schwefelsilber hinein, bis die stöchiometrische Zusammensetzung erreicht ist. Erneute Wägung des Ag_2S auf der Mikrowaage ergibt als Gewichtszunahme die dem überschüssigen Schwefel äquivalente Silbermenge. Durch diesen Kunstgriff wird der Gewichtseffekt im Verhältnis der Äquivalentgewichte von Silber und Schwefel, d. h. um etwa das Siebenfache vergrößert und damit bequem und genau meßbar. Der Vergleich der Gewichtszunahme des Ag_2S mit der Gewichtsabnahme des Silberblechs ermöglicht die Kontrolle dafür, daß während der Reaktion bei 200° C kein Schwefel verdampft. Einige nach diesem Verfahren durchgeführte Versuche sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5. Bestimmung des Überschußschwefels in α-Ag_2S-Drähten. Absorptionstemperatur: 300°; Reaktionstemperatur: 200° C.

p_S mm Hg		Gewicht vor Reaktion mit Ag	Gewicht nach Reaktion mit Ag	Gew. Änderung mg Ag	Gew. Änderung mg S	Überschußgehalt mg S/g Ag_2S
0·1	Ag_2S I	1·814042	1·814525	+ 0·483	0·069	0·032
	Ag_2S II	1·807130	1·807545	+ 0·415	0·059	[$Ag_{1·999}S$]
	Ag-Blech	0·995670	0·994778	− 0·892	0·127	
0·6	Ag_2S I	2·207232	2·207945	+ 0·717	0·102	0·040
	Ag_2S II	1·554807	1·555250	+ 0·443	0·063	[$Ag_{1·998}S$]
	Ag-Blech	0·904355	0·90305	− 0·1156	0·165	
2·0	Ag_2S I	1·400630	1·401228	+ 0·598	0·085	0·050
	Ag_2S II	2·254364	2·255130	+ 0·866	0·123	[$Ag_{1·997}S$]
	Ag-Blech	0·933674	0·932204	− 1·470	0·210	
22	Ag_2S I	1·458250	1·461000	+ 2·750	0·393	0·300
	Ag_2S II	1·544675	1·548205	+ 3·560	0·508	[$Ag_{1·993}S$]
	Ag-Blech	0·906745	0·900427	− 5·318	0·902	

Es wurden Absorptions-Isotherme bei 250°, 300°, 350° und 400° C aufgenommen. Wie die graphische Darstellung (Fig. 6) zeigt, ist die Menge des überschüssigen Schwefels eine lineare Funktion des Schwefeldruckes. Merkwürdigerweise beginnen die Isothermen nicht im Nullpunkt der Ordinate, sondern bei endlichen mit der Temperatur

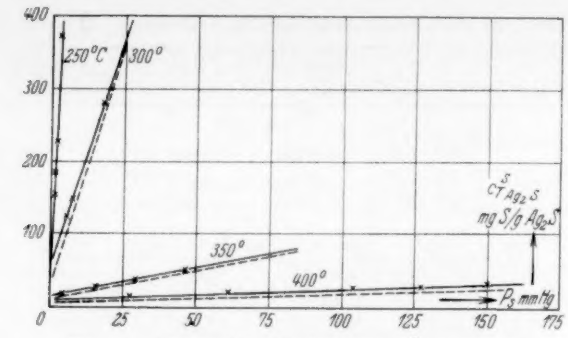


Fig. 6. Absorptions-Isothermen: $c^S_{T_{Ag_2S}} = f(p_S)$.
×———× gemessen in Absorptionsgefäß mit Kapillare.
- - - - - „ „ „ ohne „ .

des Absorptionsvorganges abnehmenden c_S-Werten. Die Absorptions-Isothermen können daher durch Gleichungen von der Form:

$$c^S_{T_{Ag_2S}} = m \cdot p_S + q \tag{5}$$

dargestellt werden. Wird p_S in Millimeter Hg, $c^S_{T_{Ag_2S}}$ in Milligramm Schwefel pro Gramm Schwefelsilber gemessen, so können die Versuchsergebnisse durch Gleichungen wiedergegeben werden, deren Konstanten in Tabelle 6 aufgeführt sind.

Tabelle 6.

Absorptions-Isothermen für Ag_2S-Drähte: $c^S_{T_{Ag_2S}} = m \cdot p_S + q$ mg S/g Ag_2S.

T_{Ag_2S} ° C	$m \cdot 10^3$	$q \cdot 10^3$
250	80	130
300	13	30
350	0·8	9·5
400	0·18	4·6

Aus den Absorptions-Isothermen können die den Leitfähigkeits-Isobaren entsprechenden Absorptions-Isobaren erhalten werden. Die graphische Darstellung (Fig. 7) der Funktion $\log c^S_{p_S} = f(1/T_{Ag_2S})$ ergibt gerade Linien, die auffallenderweise, ebenso wie die Leitfähigkeits-Isobaren (vgl. Fig. 5) bei 350° C eine Richtungsänderung aufweisen. Jede Isobare kann daher durch je zwei Gleichungen von der Form:

$$c^S_{p_S} = A'' \cdot e^{B''/T_{Ag_2S}} \tag{6}$$

dargestellt werden, wobei die eine (I) jeweils für Temperaturen oberhalb, die andere (II) für Temperaturen unterhalb des Knickpunktes der Kurven (350° C) Gültigkeit besitzt. Die Konstanten dieser Gleichung sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7. Absorptions-Isobaren für Ag_2S-Drähte: $c_{p_S}^S = A'' \cdot e^{B''/T_{Ag_2S}}$.

p_S mm Hg	I: $T_{Ag_2S} > 350°$ C		II: $T_{Ag_2S} < 350°$ C	
	A''	B''	A''	B''
0	$6{\cdot}3 \cdot 10^4$	6600	$4{\cdot}0 \cdot 10^4$	9060
2·0	$9{\cdot}0 \cdot 10^4$	6650	$5{\cdot}0 \cdot 10^8$	10520
11	$1{\cdot}0 \cdot 10^7$	9600	$5{\cdot}0 \cdot 10^{10}$	14620

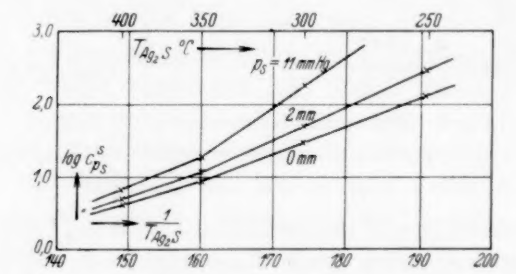


Fig. 7. Absorptions-Isobaren: $\log c_{p_S}^S = f(1/T_{Ag_2S})$. Ag_2S-Drähte, Absorptionsgefäß mit Kapillare.

Aus Gründen, die der unmittelbar folgenden Arbeit zu entnehmen sind, wurden die Absorptionsversuche wiederholt unter Verwendung eines Reaktionsgefäßes, in dem die den Schwefelsilberraum und den Schwefelraum trennende Kapillare fehlte. Die hiermit erhaltenen Absorptions-Isothermen liegen nur wenig, wenn auch deutlich meßbar, niedriger als die mit dem ersten Absorptionsgefäß aufgenommenen Isothermen. Wir begnügen uns daher mit der graphischen Wiedergabe (vgl. die gestrichelt gezeichneten Kurven in Fig. 6). Auf die Deutung dieser Abhängigkeit der Isothermen von der Form des Absorptionsgefäßes wird in der nachfolgenden Arbeit eingegangen.

Es bestand Grund zu der Annahme, daß durch die vorstehend beschriebenen mit Ag_2S-Drähten von verhältnismäßig großer Oberfläche durchgeführten Untersuchungen im wesentlichen die Adsorption des Schwefeldampfes an der Oberfläche des Schwefelsilberdrahtes erfaßt worden ist. Da anzunehmen ist, daß für die Leitfähigkeit die Konzentration des überschüssigen Schwefels im Inneren der Schwefelsilberphase maßgebend ist, wurde eine dritte Versuchsreihe mit verändertem Verhältnis von Oberfläche (O cm²) zu Volumen (V cm³) durchgeführt. Hierbei wurden Preßkörper von etwa 1 cm Durchmesser und etwa 2 mm Höhe zur Absorption verwendet. Der Quotient O/V betrug $\sim 1{\cdot}17$ cm^{-1}, während er bei den Versuchen

Tabelle 8.

Bestimmung des Überschußschwefels in α-Ag_2S-Preßkörpern.

Absorptionstemperatur: 300° C; Reaktionstemperatur: 200° C.

p_S mm Hg		Gewicht vor Reaktion mit Ag	Gewicht nach Reaktion mit Ag	Gew. Änderung mg Ag	Gew. Änderung mg S	Überschußgehalt mg S/g Ag_2S
0·1	Ag_2S I	2·213515	2·213731	+ 0·216	0·070	
	Ag_2S II	1·521434	1·521594	+ 0·160	0·023	0·016
	Ag_2S III	1·893767	1·894003	+ 0·336	0·048	$[Ag_{1\cdot 999_6}S]$
	Ag-Blech	0·793454	0·792746	− 0·708	0·101	
0·6	Ag_2S I	1·894734	1·895087	+ 0·353	0·070	
	Ag_2S II	1·952437	1·952754	+ 0·317	0·045	0·024
	Ag_2S III	1·513741	1·513994	+ 0·253	0·034	$[Ag_{1\cdot 999_2}S]$
	Ag-Blech	0·997220	0·996304	− 0·916	0·131	
5·2	Ag_2S I	1·914321	1·914962	+ 0·642	0·091	
	Ag_2S II	1·767341	1·767849	+ 0·508	0·072	0·045
	Ag_2S III	2·035673	2·036273	+ 0·600	0·086	$[Ag_{1\cdot 997}S]$
	Ag-Blech	0·892540	0·890796	− 1·744	0·249	
21	Ag_2S I	1·778552	1·779336	+ 0·784	0·112	
	Ag_2S II	1·863747	1·864625	+ 0·878	0·125	0·065
	Ag_2S III	1·823753	1·824568	+ 0·815	0·115	$[Ag_{1\cdot 996}S]$
	Ag-Blech	0·997455	0·996304	− 2·470	0·353	

mit Schwefelsilberdrähten den Wert ~ 4 besaß. Die Versuche wurden in dem Absorptionsgefäß mit Kapillare durchgeführt. Es zeigte sich, daß die aufgenommene Schwefelmenge in der Tat wesentlich geringer ist, als bei den Drahtversuchen, daß also ein erheblicher Teil des Schwefels an der Oberfläche adsorbiert wird. Ferner ist die Form der Absorptions-Isothermen eine andere. In Tabelle 8 führen wir einige Versuche zum Vergleich an. Fig. 8

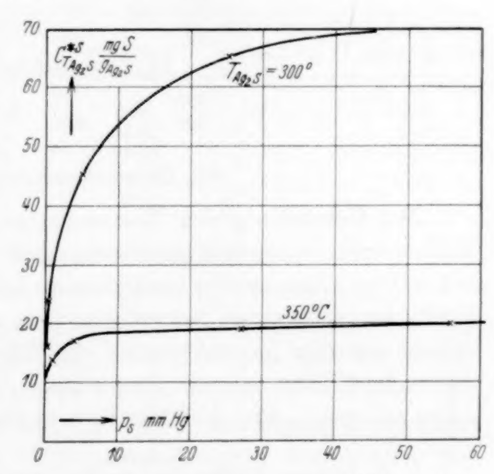


Fig. 8. Absorptions-Isothermen: $c^{*S}_{T_{Ag_2S}} = f(p_S)$. Ag_2S-Preßkörper, Absorptionsgefäß mit Kapillare.

stellt die neuen Isothermen bei 300° und 350° C dar. Sie gehorchen dem bekannten Absorptionsgesetz:

$$c^{*S}_{T_{Ag_2S}} = a^* \cdot p_S^{1/n^*} \; . \tag{5a}$$

Mit der gleichen Bedeutung von c_S^* und p_S wie oben ergeben sich die Gleichungen:

$$300^\circ \mathrm{C}: \; c_S^* = 28 \cdot p_S^{1/4 \cdot 2}, \tag{5'a}$$

$$350^\circ \mathrm{C}: \; c_S^* = 15 \cdot p_S^{1/15}. \tag{5''a}$$

Die Kenntnis der Funktionen Gleichung (3) und Gleichung (5) bzw. Gleichung (5a) gestattet es, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers von der Konzentration c_S bzw. c_S zu berechnen. Es ergeben sich neue Leitfähigkeits-Isothermen von der Form:

$$\text{a)} \; \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = a' \cdot c_S^{-1/n'} \quad \text{bzw.} \quad \text{b)} \; \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = a^* \cdot c_S^{*' - 1/n^{*'}}, \tag{7}$$

wobei sich c_S bzw. c_S^* auf die Absorption von Ag_2S-Drähten bzw. Ag_2S-Preßkörpern bezieht. Die Zahlenwerte der zugehörigen Konstanten sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9. Leitfähigkeits-Isothermen: $\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = a \cdot c_S^{-1/n}$.

T_{Ag_2S} ° C	a	n
	Ag_2S-Drähte (c_S)	
250	81	11·2
300	78	10·8
350	77	8·3
400	110	4·0
	Ag_2S-Preßkörper (c_S^*)	
300	92	6·3
350	426	1·3

III. Thermokraftmessungen.

Zur Herstellung der Thermoketten: $Pt \mid \alpha\text{-}Ag_2S$ wurden an die Enden eines Schwefelsilberdrahtes zwei Platindrähte angeschmolzen. Die in Fig. 9 dargestellte evakuierbare Apparatur gestattet es, Thermokräfte bei definierten Schwefeldrucken zu messen[1]). Die Räume, in denen sich die Kontaktstellen der Thermoketten befanden, waren durch Kapillaren sowohl voneinander, als auch von dem Schwefelraum getrennt. Die drei Räume wurden durch drei elektrische Öfen

[1]) Bei früheren Untersuchungen der Thermoketten: Graphit (S) | $\alpha\text{-}Ag_2S$ (vgl. H. Reinhold, Z. Elektrochem. **40** (1934) 362) war der Schwefeldruck entsprechend den damals befolgten Absichten an den Kontaktstellen verschieden, nämlich gleich dem Sättigungsdruck, der der Temperatur der Kontaktstellen entspricht.

unabhängig voneinander erhitzt. Die EMK der zur Temperaturmessung benutzten $Ni/NiCr$-Thermoelemente, sowie auch die der Thermoketten wurden mit Hilfe einer Kompensationsapparatur gemessen, die bereits früher beschrieben wurde[1]). Die Meßgenauigkeit betrug etwa $1 \cdot 10^{-6}$ Volt. Während der Messungen war der Temperaturunterschied an den Kontaktstellen der Thermoketten jeweils 50° C. In Tabelle 10 ist die unter diesen Bedingungen gemessene Thermokraft in Abhängigkeit vom Schwefeldruck im Temperaturgebiet von 250° bis 400° C verzeichnet. Positives Vorzeichen der Thermokraft bedeutet, daß in der kälteren Kontaktstelle der positive Strom vom Platin zum Schwefelsilber fließt.

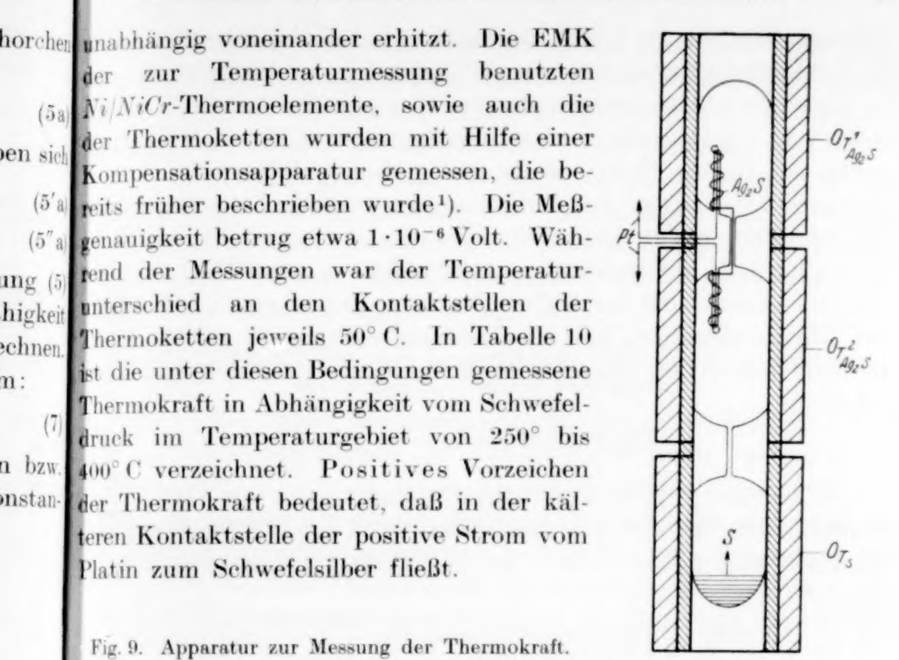


Fig. 9. Apparatur zur Messung der Thermokraft.

Tabelle 10. EMK der Thermoketten: $Pt(S) \overset{T_1}{|} \alpha\text{-}Ag_2S \overset{T_2}{|} Pt(S)$.

$T_1 = 400°$ C; $T_2 = 350°$ C		$T_1 = 350°$ C; $T_2 = 300°$ C		$T_1 = 300°$ C; $T_2 = 250°$ C	
p_S mm Hg	EMK mV	p_S mm Hg	EMK mV	p_S mm Hg	EMK mV
0·3	12·44	0·03	15·4	0·1	10·08
1·1	11·99	1·0	14·62	0·4	9·80
4·2	11·39	2·5	14·50	1·8	9·57
44	11·02	18	14·27	5·0	9·40
83	10·76	32	14·15		

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Thermokraft.

Eines der Ziele dieser wie einiger früherer[2]) Arbeiten war die Untersuchung der zwischen Leitfähigkeit und Thermokraft bestehenden Beziehungen. Nach C. Wagner[3]) kann aus dem Vorzeichen der Differentialthermoketten, hier: $Ag_2S_{p_S^1} | Ag_2S_{p_S^2}$, bei Kenntnis der Leitfähigkeiten auf die Art der Elektronenleitung in Halbleitern ge-

[1]) H. Reinhold und H. Bräuninger, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 397. [2]) loc. cit. I, loc. cit. II, loc. cit. III. [3]) C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 195.

schlossen werden. Da in den thermoelektrischen Kombinationen von zwei Schwefelsilberdrähten, die mit Schwefel verschiedenen Drucks im Gleichgewicht stehen, der positive Strom in der kalten Kontaktstelle vom gut leitenden zum schlechter leitenden Material fließt, so ergibt sich für die Elektronenleitung im Schwefelsilber überwiegend Überschußleitung. Aus der Feststellung, daß die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers mit steigender Konzentration des Schwefels abnimmt, muß gleichfalls auf Elektronenüberschußleitung geschlossen werden. Für die Thermokraft der Differentialthermoketten ergibt sich ferner bei Überschußleitung, falls die Leitfähigkeit proportional der Elektronenkonzentration gesetzt werden kann, die klassische Beziehung ($p_S^1 > p_S^2$):

$$\frac{dE}{dT}(\text{Überschußleitung}) = + \frac{R}{F} \ln \frac{\varkappa_{p_S^1}^{Ag_2S}}{\varkappa_{p_S^2}^{Ag_2S}}. \tag{8}$$

Die Prüfung dieser Beziehung für eine Anzahl von Differentialthermoketten, die sich aus den in Tabelle 10 aufgeführten einfachen Thermoketten bilden lassen, ist in Tabelle 11 durchgeführt. Die

Tabelle 11. Differential-Thermoketten: $\frac{dE}{dT} = \frac{R}{F} \cdot \ln \frac{\varkappa_{p_S^1}^{Ag_2S}}{\varkappa_{p_S^2}^{Ag_2S}}$.

$T°$ C	Bezeichnung der Kette		dE/dT Volt/Grad	
	$Ag_2S\ p_S^1$	$Ag_2S\ p_S^2$	gef.	ber.
400	α-$Ag_2S_{0·3}$	α-$Ag_2S_{1·1}$	$0·90 \cdot 10^{-5}$	$0·80 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{1·1}$	α-$Ag_2S_{4·2}$	$1·10 \cdot 10^{-5}$	$1·00 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{4·2}$	α-Ag_2S_{44}	$0·80 \cdot 10^{-5}$	$0·96 \cdot 10^{-5}$
	α-Ag_2S_{44}	α-Ag_2S_{83}	$0·52 \cdot 10^{-5}$	$0·50 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{0·3}$	α-Ag_2S_{83}	$1·60 \cdot 10^{-5}$	$1·44 \cdot 10^{-5}$
350	α-$Ag_2S_{0·03}$	α-$Ag_2S_{1·0}$	$1·60 \cdot 10^{-5}$	$1·49 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{1·0}$	α-$Ag_2S_{2·5}$	$0·70 \cdot 10^{-5}$	$0·79 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{2·5}$	α-Ag_2S_{18}	$0·26 \cdot 10^{-5}$	$0·24 \cdot 10^{-5}$
	α-Ag_2S_{18}	α-Ag_2S_{32}	$0·24 \cdot 10^{-5}$	$0·25 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{0·03}$	α-Ag_2S_{32}	$2·70 \cdot 10^{-5}$	$2·65 \cdot 10^{-5}$
300	α-$Ag_2S_{0·1}$	α-$Ag_2S_{0·4}$	$0·56 \cdot 10^{-5}$	$0·59 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{0·4}$	α-$Ag_2S_{1·8}$	$0·46 \cdot 10^{-5}$	$0·40 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{1·8}$	α-$Ag_2S_{5·0}$	$0·34 \cdot 10^{-5}$	$0·37 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{0·1}$	α-$Ag_2S_{5·0}$	$1·36 \cdot 10^{-5}$	$1·38 \cdot 10^{-5}$
	α-$Ag_2S_{0·4}$	α-$Ag_2S_{5·0}$	$0·80 \cdot 10^{-5}$	$0·83 \cdot 10^{-5}$

Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den nach Gleichung (8) berechneten Werten entspricht vollkommen der hohen Meßgenauigkeit, die bei der Bestimmung sowohl der spezifischen Leitfähigkeit als auch der Thermokräfte erreicht wurde.

Es kann daher geschlossen werden, daß die vorausgesetzte Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Elektronenkonzentration vorhanden ist. Das Schwefelsilber mit Schwefelüberschuß muß daher ebenso wie das schwefelfreie Schwefelsilber praktisch als reiner Elektronenüberschußleiter angesehen werden[1]).

2. Die Beziehung zwischen Leitfähigkeit, Überschußkonzentration des Schwefels und Schwefeldruck.

Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern mit Elektronenüberschußleitung ist (*ZnO*, *CdO*)[2]) durch die Annahme gedeutet worden, daß in diesen Phasen ein Metallüberschuß, der mit zunehmendem Druck der negativen Komponente abnimmt, als Spender der Überschußelektronen vorhanden ist. Abgesehen von dem Erfolg bei der Deutung der Leitfähigkeitsänderung liegt ein unmittelbarer Beweis für diese Annahme zur Zeit nicht vor. Durch die vorstehend mitgeteilten Absorptionsversuche ist dagegen für das α-Ag_2S der experimentelle Nachweis erbracht worden, daß in dem Druckgebiet des Schwefels, in dem eine Beeinflussung der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers beobachtet wird, kein Silberüberschuß, sondern ein wenn auch verhältnismäßig geringer, Schwefelüberschuß vorhanden ist. Vollständig analog verhalten sich die entsprechenden Silberverbindungen mit Selen und Tellur. Die Überschußmengen an Selen und Tellur sind jedoch wesentlich größer. Bei den Anlaufreaktionen, z. B. in der Anordnung: $Ag/Ag_2X/X$ ($X = Se, Te$) betragen sie im stationären Zustand etwa 0·12 g Te/g Ag_2Te bzw. etwa 0·002 g Se/g Ag_2Se. Im Kontakt mit Selen und Tellur allein, also bei fehlendem Silber, sind die Überschußmengen noch wesentlich größer. Für das Silberselenid wurde experimentell festgestellt, daß analog dem Schwefelsilber die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Selengehalt abnimmt[3]). Ein Überschuß an Silber kann hier ebenso-

[1]) Aus entsprechenden Untersuchungen an Kupfer—Selen- bzw. Kupfer—Tellur-Legierungen wurde geschlossen, daß neben vorwiegender Elektronen-Defektleitung gleichzeitig Elektronen-Überschußleitung vorhanden ist (vgl. loc. cit. I und loc. cit. II). [2]) H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199. [3]) C. Tubandt, H. Reinhold und A. Neumann, Z. Elektrochem. **39** (1933) 227.

wenig wie beim Schwefelsilber für die noch verbleibende Elektronenüberschußleitung verantwortlich gemacht werden. Es bleibt so als einfachste Annahme übrig, daß die die Elektrizitätsleitung besorgenden Überschußelektronen den Schwefel- bzw. Selenionen entstammen.

Mit dieser Feststellung läßt sich die Einordnung des Schwefelsilbers in das von C. WAGNER[1]) gegebene umfassende Schema der Fehlordnungstypen, soweit die Elektronenleitung in Betracht kommt, in folgender Weise durchführen:

Gemäß der Gleichung (Gleichung (I) von C. WAGNER, loc. cit.)

$$\text{Ungestörter Kristall} \rightleftarrows \text{quasifreie Elektronen} + \text{Elektronendefektstellen} \quad \text{(I)}$$

ist bereits bei stöchiometrischer Zusammensetzung eine Fehlordnung der Elektronen im Schwefelsilbergitter vorhanden; eine gewisse Anzahl von Elektronen der S^{2-}-Ionen wird, wie oben angenommen, in Form von quasifreien Elektronen an das Gitter abgegeben (e^-), wobei die gleiche Anzahl von Elektronendefektstellen (= einfach geladene S^--Ionen oder neutrale Schwefelatome = $\square e^-$) entsteht. Es wäre also eine gleichzeitige Elektrizitätsleitung durch Überschußelektronen und über Elektronendefektstellen möglich. Durch die thermoelektrischen Untersuchungen (vgl. Abschnitt IV, 1) sehen wir es als bewiesen an, daß die Defektleitung im Bereich unserer Messungen — infolge der geringeren Beweglichkeit der Defektstellen — neben der Überschußleitung zu vernachlässigen ist. Es wäre denkbar, daß auch für das Schwefelsilber die Defektleitung Bedeutung gewinnen würde, wenn es möglich wäre, beliebig hohe Schwefeldrucke anzuwenden. — Da die Beweglichkeit der Elektronen im Gitter im allgemeinen groß ist, so kann aus der verhältnismäßig geringen Leitfähigkeit des Schwefelsilbers geschlossen werden, daß die Zahl der Überschußelektronen gering ist, die Konzentration der ungestörten Kristallbausteine (S^{2-}) also bei allen bei unseren Untersuchungen in Betracht kommenden Veränderungen als konstant angesehen werden kann. Hiermit folgt aus Gleichung (I) die Beziehung:

$$[e^-]\,[\square e^-] = \text{const.} \quad (9)$$

Wenn nun der Schwefelpartialdruck erhöht wird, also ein Defizit an Silber gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung auftritt, sinkt die Zahl der quasi-freien Elektronen und damit die Leit-

[1]) C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181.

fähigkeit, während die Konzentration der Elektronendefektstellen gemäß Gleichung (9) zunimmt. Dieser Vorgang kann gleichbedeutend durch folgende beiden Gleichungen formuliert werden:

$$S_1\,(\text{abs.}) + 2\,e^- \rightleftarrows S_1^{2-}\,(\text{Gitter}) \qquad (10)$$

$$S_1\,(\text{abs.}) \rightleftarrows 2\,\square\,e^- + S_1^{2-}\,(\text{Gitter}). \qquad (10')$$

Aus Gleichung (10′) folgt für die Konzentration der Elektronendefektstellen:

$$[\square\,e^-] \sim \sqrt{S_1\,(\text{abs.})} \sim \sqrt{p_{S_1}}. \qquad (10\text{a})$$

Ferner folgt aus Gleichung (9) und (10a) für die die Leitfähigkeit bestimmende Konzentration der quasi-freien Elektronen:

$$[e^-] = \frac{\text{const}}{[\square\,e^-]} = \frac{\text{const}}{\sqrt{p_{S_1}}}. \qquad (11)$$

Schließlich sind zu berücksichtigen das Gasgleichgewicht:

$$S_m\,(\text{Gas}) \rightleftarrows m\,S_1\,(\text{Gas}) \qquad (12)$$

$$p_{S_1} = k_1 \cdot p_{S_m}^{1/m} \qquad (12\text{a})$$

und das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Kristall:

$$S_1\,(\text{Gas}) \rightleftarrows S_1\,(\text{abs.}) \qquad (13)$$

$$[S_1\,(\text{abs.})] = c^S_{Ag_2S} = k_2' \cdot p_{S_1} = k_2 \cdot p_{S_m}^{1/m} \qquad (13\text{a})$$

(m = mittlere Atomzahl pro Schwefelmolekül). Damit erhält man schließlich unter der Voraussetzung, daß die Leitfähigkeit proportional der Zahl der quasi-freien Elektronen ist, für diese die Beziehung:

$$\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} \sim [e^-] = a \cdot p_{S_m}^{-1/2m} = a \cdot p_{S_m}^{-1/n}. \qquad (14)$$

Da m nach Preuner maximal den Wert 8 (S_8) besitzt, so ist mit $n = 2m = 16$ als Grenzfall bei tiefen Temperaturen die Beziehung:

$$\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = a \cdot p_{S_8}^{-1/16} \qquad (14\text{a})$$

zu erwarten, während bei höheren Temperaturen $n < 16$ sein sollte. Vergleicht man hiermit das experimentelle Ergebnis, so findet man nacheinander für die Temperaturen 500°, 450°, 400°, 350°, 300° C die Werte: $n = 8{\cdot}9$, $9{\cdot}8$, $13{\cdot}2$ ($16{\cdot}2$, $28{\cdot}0$). Mit Ausnahme des Wertes für n bei 300° C entsprechen die gefundenen Werte qualitativ der Erwartung. Allerdings liegt der Wert für 300° C ($n = 28$) weit höher als der berechnete Grenzwert. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß im Temperaturgebiet unterhalb $T_{Ag_2S} = 350°$ C weitere Anomalien zu beobachten sind (vgl. die Richtungsänderung der Leitfähigkeits-Isobaren [Fig. 5] und der Absorptions-Isobaren [Fig. 7] bei 350° C), für die eine Erklärung gleichfalls noch fehlt. Mit diesen Anomalien

dürfte der starke Anstieg des Wertes für n bei tiefen Temperaturen im Zusammenhang stehen. Die vorgeschlagene Deutung muß daher auf das Temperaturgebiet oberhalb 350° C beschränkt werden. Auffällig ist ferner, daß zur Darstellung der Leitfähigkeits-Isothermen bis in das Gebiet sehr kleiner Schwefeldrucke ($p_S \approx 10^{-8}$ mm Hg) jeweils ein einziger Wert von n bzw. m ausreichend ist, der einem m-Wert nach PREUNER für $p_S \approx 100$ mm Hg entspricht. In Wirklichkeit variieren, gleichfalls nach PREUNER, die m-Werte mit dem Druck des Schwefels stark, bei 500° C z. B. im Druckintervall von 18 bis 790 mm Hg zwischen $m = 2{\cdot}5$ und $m = 6{\cdot}28$, während sich aus unseren Untersuchungen ein dazwischenliegender Wert von $m = 4{\cdot}5$ ergibt.

Für die Absorptions-Isothermen ergibt sich für tiefe Temperaturen nach Gleichung (13a) maximal der Wert $m = 8$, während experimentell im Widerspruch hiermit gefunden wurde [vgl. Gleichung (5a) und 5′a)] $m = 15$ (350° C) und $m = 4{\cdot}2$ (300° C). Der Grund für diese Diskrepanz kann darin erblickt werden, daß (vgl. Abschnitt 2) bei der Absorption sowohl Volumeffekte, als auch Oberflächeneffekte eine Rolle spielen, die zur Zeit nicht genauer voneinander getrennt werden können. Ferner liegen die beiden Absorptions-Isothermen in dem Temperaturgebiet unterhalb 350° C, in dem auch sonst (siehe oben) Anomalien beobachtet werden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß bei den Versuchen, bei denen Volumeffekte überwiegen (Absorptionsversuche mit Preßkörpern), die Gleichungen der empirischen Absorptions-Isothermen sich qualitativ dem durch Gleichung (13a) geforderten Absorptionsgesetz nähern [vgl. Gleichung (5) mit Gleichung (5a)].

3. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit.

Die in Abschnitt I behandelten Leitfähigkeits-Isobaren stellen keine einfache Funktion der Leitfähigkeit von der Temperatur dar, da mit der Temperatur des Leitfähigkeitskörpers gleichzeitig die Konzentration des Überschußschwefels variiert wird. Die experimentellen Ergebnisse gestatten es, für die Temperaturen von 300° und 350° C die Leitfähigkeit bei konstanter **Konzentration** an überschüssigem Schwefel als Funktion der Temperatur zu berechnen. Allerdings ist das zur Verfügung stehende Konzentrationsgebiet sehr klein. In Tabelle 12 ist die Berechnung für eine Anzahl von Wertepaaren durchgeführt. Es ergibt sich, daß die Leitfähigkeit bei konstanter Konzentration des Überschußschwefels einen negativen (metallischen)

Temperaturkoeffizienten besitzt, wie das reine schwefelfreie Schwefelsilber. Der Temperaturkoeffizient ist noch eine Funktion der Überschußkonzentration. Mit abnehmender Konzentration nähert er sich dem Werte des schwefelfreien Schwefelsilbers, der gleichfalls in Tabelle 12 aufgenommen ist. Die Feststellung, daß die Leitfähigkeit von schwefelhaltigem Schwefelsilber bei konstanter Überschußkonzentration einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, führt, wie alle bisher zur Diskussion herangezogenen Kriterien, zu dem Schluß, daß die Elektrizitätsleitung in diesen Phasen durch Überschußelektronen besorgt wird.

Tabelle 12. Leitfähigkeit für konstante S-Konzentration.

T_{Ag_2S}	$\log p_S$	$\log \varkappa$	$\left(\frac{d \ln \varkappa}{dT}\right)_c$
	$Ag_{1\cdot999_2}S : c = 0{\cdot}020$ mg S/g Ag_2S		
300	− 0·70	1·740	$-2{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$
350	+ 1·80	1·690	
	$Ag_{1\cdot999_3}S : c = 0{\cdot}018$ mg S/g Ag_2S		
300	− 0·90	1·760	$-1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$
350	+ 1·10	1·720	
	$Ag_{1\cdot999_5}S : c = 0{\cdot}016$ mg S/g Ag_2S		
300	− 1·20	1·775	$-2{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
350	+ 0·40	1·770	
	$Ag_{2\cdot000}S : c = 0{\cdot}000$ mg S/g Ag_2S		
300	—	2·905	$-0{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$
350	—	2·903	

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der vorliegenden Untersuchung durch die Bereitstellung von Mitteln.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über eine Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes[1]).

Von

H. Reinhold und **Karl Schmitt**[2]).

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 39.)

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des α-Ag_2S in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Schwefels wurde gefunden, daß die Leitfähigkeit in bestimmter Weise von der Form des Leitfähigkeitsgefäßes abhängig ist. In einem Gefäß, das freie Kommunikation des Schwefeldampfes gestattet zwischen dem Raum (Temperatur $= T_{Ag_2S}$), der den Leitfähigkeitskörper (α-Ag_2S) enthält, und dem Raum (Temperatur $= T_S$), der den festen oder flüssigen Schwefel enthält, ist die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers größer, als in einem Gefäß, in dem beide Räume nur durch eine Kapillare miteinander verbunden sind. Durch eine Reihe verschiedener Versuchsanordnungen wurde gezeigt, daß dieser Effekt auf einer verhältnismäßig kleinen Dissoziations- bzw. Rekombinationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes beruht. Es wurde eine Strömungsmethode ausgearbeitet, die es gestattet, beide Geschwindigkeiten durch Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Hierbei ergab sich eine Halbwertszeit von der Größenordnung einer Minute.

Bei der Untersuchung[3]) der elektrischen Leitfähigkeit des α-Ag_2S als Funktion des Schwefeldruckes wurden Beobachtungen gemacht, die zur Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes ausgenutzt werden konnten. Hierüber soll in folgendem berichtet werden.

I. Statische Methoden.

1. Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.

$$\log \varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_S) \quad \text{bzw.} \quad \log \varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(\log p_S).$$

Die ersten Versuche zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur des Leitfähigkeitskörpers (T_{Ag_2S}) und variiertem Druck (p_S) bzw. variierter Temperatur des Schwefels (T_S) wurden in einem Leitfähigkeitsgefäß (vgl. Fig. 1) durchgeführt, dessen lichte Weite gleichmäßig etwa 25 mm betrug (Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare). Trägt man die mit dieser Apparatur erhaltenen Isothermen: $\log \varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_S)$ graphisch auf, so erhält man gerade

[1]) Vgl. H. Reinhold und K. Schmitt, Z. Elektrochem. **1939** (Bunsen-Vortrag). [2]) D 26. [3]) H. Reinhold und K. Schmitt, vgl. die voranstehende Arbeit.

Linien, die am Schmelzpunkt des Schwefels eine Richtungsänderung erfahren (vgl. die ausgezogenen Kurven in Fig. 2). Auffällig ist jedoch, daß die Richtungsänderung dieser Isothermen bei hohen und tiefen Temperaturen verschiedenes Vorzeichen besitzt, so daß sich die Isothermen bei einer Temperatur von etwa 20° C schneiden. Unverständlich ist ferner zunächst die Feststellung, daß (vgl. die vorangehende Arbeit, Abschn. I) die Richtungsänderung am Schmelzpunkt des Schwefels erhalten bleibt, wenn statt der reziproken Temperatur des Schwefels der Logarithmus des Dampfdruckes des Schwefels als Ordinate verwendet wird (vgl. Fig. 3). Der Leitfähigkeitskörper (α-Ag_2S) reagiert also bei gegebener Temperatur auf den Schwefeldruck der Umgebung nach verschiedenen Gesetzen, wenn der umgebende Schwefeldampf mit flüssigem bzw. mit festem Schwefel im Gleichgewicht ist. Es entsteht die Frage: Woher „weiß" der Leitfähigkeitskörper, ob der als Drucklieferant wirksame Schwefel fest oder flüssig ist? Zur Deutung dieses Phänomens wurde folgende Vorstellung entwickelt.

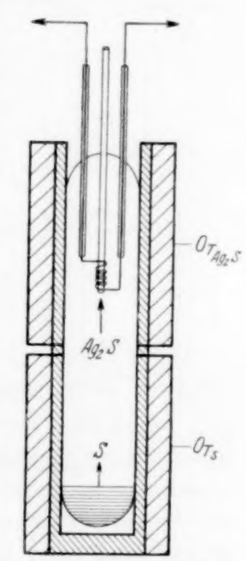


Fig. 1. Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.

Es sei $T_{Ag_2S} > T_S$, im Leitfähigkeitsgefäß bestehe also ein Temperaturgefälle. Demzufolge

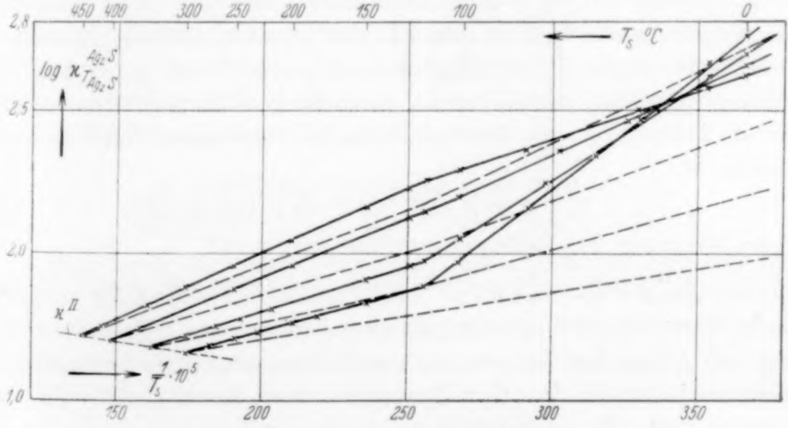


Fig. 2. Leitfähigkeitsisothermen: $\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(1/T_S)$.
×——× gemessen im Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.
- - - - „ „ „ mit „ .

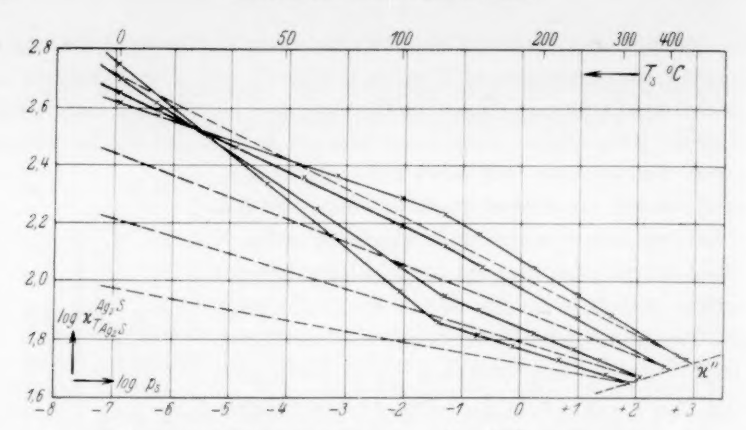


Fig. 3. Leitfähigkeitsisothermen: $\log \varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(\log p_S)$.
×———× gemessen im Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.
- - - - - „ „ „ mit „ .

ist zwar der Druck (p_S), nicht aber die Konzentration (c_S) räumlich konstant. Es läßt sich nun zeigen, daß die Konzentration c_S unter diesen Bedingungen auch bei vorgegebener Temperatur (T_{Ag_2S}) und bei vorgegebenem Druck (p_S) räumlich nicht eindeutig definiert ist, sondern noch von der Form des Gefäßes abhängt. Im Schwefeldampf sind nach W. PREUNER[1]) wenigstens drei Molekülsorten anzunehmen, die nach der Gleichung:

$$S_8 \rightleftarrows S_6 \rightleftarrows S_2 \; (\rightleftarrows S_1) \tag{1}$$

ein temperaturabhängiges Gleichgewichtssystem bilden. In einem homogenen Gasraum (Leitfähigkeitsgefäß) vom Druck p_S in dem ein Temperaturgefälle vorhanden ist, sind daher in verschieden temperierten Raumteilen die Partialdrucke der einzelnen Molekülsorten verschieden:

$$p_{S_8}^{T_1} \neq p_{S_8}^{T_2};\quad p_{S_6}^{T_1} \neq p_{S_6}^{T_2};\quad p_{S_2}^{T_1} \neq p_{S_2}^{T_2};\quad (p_{S_1}^{T_1} \neq p_{S_1}^{T_2}), \tag{2}$$

wobei natürlich die Bedingung erfüllt sein muß:

$$p_{S_8}^{T_1} + p_{S_6}^{T_1} + p_{S_2}^{T_1}(+ p_{S_1}^{T_1}) = p_{S_8}^{T_2} + p_{S_6}^{T_2} + (p_{S_2}^{T_2} + p_{S_1}^{T_2}) = p_S. \tag{3}$$

Da im Sinne der Gleichgewichtsgleichung [Gleichung (1)] die Dissoziation mit steigender Temperatur von links nach rechts fortschreitet, so kann jedenfalls für $T_1 > T_2$ angenommen werden, daß die Beziehung gilt:

$$p_{S_8}^{T_1} < p_{S_8}^{T_2};\quad p_{S_2}^{T_1} > p_{S_2}^{T_2}.$$

[1]) W. PREUNER und SCHUPP, Z. physik. Chem. **68** (1910) 129.

Falls die Räume von der Temperatur T_1 und T_2 frei miteinander kommunizieren, wird daher zum Ausgleich der Unterschiede der Partialdrucke eine Diffusion der Moleküle S_8 und S_2 in Richtung des Partialdruckgefälles stattfinden, wie es in Fig. 4 angedeutet ist. Dieser Vorgang, der noch von dem LUDWIG-SORET-Effekt überlagert sein wird, führt zu einem stationären Zustand, der dadurch charakterisiert ist, daß die stationären Partialdrucke mit den Gleichgewichtspartialdrucken nicht identisch sind. Insbesondere werden folgende Beziehungen gelten ($T_1 > T_2$):

$$\left.\begin{aligned} p_{S_2}^{T_1}\,(\text{stat.}) &< p_{S_2}^{T_1}\,(\text{Gleichgew.}) \\ p_{S_8}^{T_1}\,(\text{stat.}) &> p_{S_8}^{T_1}\,(\text{Gleichgew.}) \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

$$\left.\begin{aligned} p_{S_2}^{T_2}\,(\text{stat.}) &> p_{S_2}^{T_2}\,(\text{Gleichgew.}) \\ p_{S_8}^{T_2}\,(\text{stat.}) &< p_{S_8}^{T_2}\,(\text{Gleichgew.}) \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

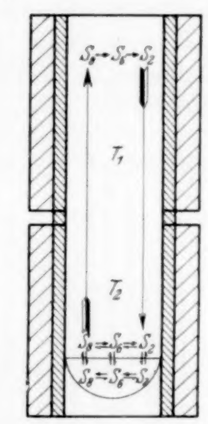


Fig. 4. Schematische Darstellung des stationären Zustandes in nicht isothermen Räumen bei freier Konvektion.

Außer diesen Gleichgewichten bzw. stationären Zuständen in der Gasphase, sind noch die entsprechenden Gleichgewichte der einzelnen Molekülsorten an der Phasengrenze: Schwefel (fest)/Schwefel (Gas) bzw. Schwefel (flüssig)/Schwefel (Gas) zu berücksichtigen, wie esin Fig. 4 schematisch angedeutet ist. Auf Grund dieses Schemas wird qualitativ verständlich, daß es für die Ausbildung des stationären Zustandes im nichtisothermen Reaktionsraum nicht gleichgültig ist, ob die Gasphase mit festem oder flüssigem Schwefel in Berührung steht. Die Richtigkeit dieser Überlegung kann in mehrfacher Weise experimentell geprüft werden.

2. Leitfähigkeitsgefäß mit einer Kapillare.

$$\log \varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_S) \quad \text{bzw.} \quad \log \varkappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(\log p_S)$$

Ausgehend von der Überlegung, daß die Ausbildung des stationären Zustandes im Gasraum nur bei freier Kommunikation zwischen den einzelnen verschieden temperierten Räumen möglich ist, wurden die Messungen mit einem zweiten Leitfähigkeitsgefäß (vgl. Fig. 5) wiederholt. Dieses unterschied sich von dem zuerst verwendeten dadurch, daß der isotherme Schwefelraum (T_S) von dem isothermen Leitfähigkeitsraum (T_{Ag_2S}) durch eine etwa 8 cm lange Kapillare von 3 mm Durchmesser getrennt war. Ein Temperaturgefälle

war nur im Bereich der Kapillare vorhanden. Der Durchmesser der Kapillare war groß gegenüber der freien Weglänge des Gases, die Länge jedoch ausreichend um die freie Kommunikation zwischen den beiden isothermen Räumen zu verhindern. Der Schwefeldampf im Leitfähigkeitsraum befand sich also in dem zur Temperatur T_{Ag_2S} und zum Druck p_S gehörigen Gleichgewicht. Das Ergebnis dieser Meßreihe ist bereits in der vorangehenden Arbeit (vgl. Fig. 2 und 3) verwendet worden. Zum Vergleich mit den ohne Kapillare gewonnenen Werten sind die Isothermen in Fig. 2 und 3 noch einmal eingezeichnet worden (vgl. die gestrichelt gezeichneten Kurven). Am Sättigungspunkt ($T_{Ag_2S} = T_S$) sind die in beiden Anordnungen gemessenen Werte identisch, da in diesem Fall kein Temperaturgefälle im Leitfähigkeitsgefäß vorhanden ist. (Die Kurve z^{II} entspricht auch hier der in Fig. 1 der vorhergehenden Arbeit eingezeichneten Sättigungskurve der Leitfähigkeit.) Bei allen anderen Temperaturen weichen die mit und ohne Kapillare gemessenen Isothermen stark voneinander ab. In qualitativer Hinsicht ist folgendes bemerkenswert: Die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers, das mit im thermischen Gleichgewicht befindlichen Schwefeldampf in Berührung steht (Gleichgewichtszustand, Leitfähigkeitsgefäß mit Kapillare), ist im allgemeinen kleiner als die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers, das mit Schwefeldampf in Berührung steht, dessen Gleichgewicht gestört ist. (Stationärer Zustand, Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.) Dies bedeutet, da die Leitfähigkeit mit steigendem Schwefeldruck abnimmt, daß bei gegebenem Schwefeldruck der „wirksame Druck" bei eingestelltem Gleichgewicht (Gefäß mit Kapillare) größer ist, als bei freier Kommunikation (Gefäß ohne Kapillare). Im Sinne des in Fig. 4 dargestellten Schemas kann daher geschlossen werden, daß für die Leitfähigkeitsänderung die kleinen Moleküle (S_2 bzw. S_1) wirksamer sind, als die großen (S_8).

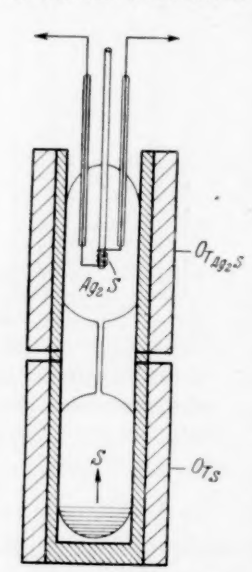


Fig. 5. Leitfähigkeitsgefäß mit Kapillare.

Der sichere Beweis dafür, daß die vorgeschlagene Deutung des Effekts richtig ist, ist die Feststellung, daß sich geradlinige Leitfähigkeits-Isothermen ergeben, wenn die Ordinate $1/T_S$ durch log p_S

ersetzt wird, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob T_S größer oder kleiner als die Schmelztemperatur des Schwefels (T_S^*) ist (vgl. die gestrichelt gezeichneten Kurven in Fig. 3). Der durch eine Kapillare vom Schwefelraum getrennte Leitfähigkeitskörper „weiß" also nicht mehr, ob der Schwefel fest oder flüssig ist.

3. Leitfähigkeitsgefäß mit zwei Leitfähigkeitskörpern.

Um die Richtigkeit der durch Fig. 4 zum Ausdruck gebrachten Deutung des neu gefundenen Effekts möglichst vielseitig experimentell zu begründen, wurden zwei weitere in Fig. 6a und b dargestellte

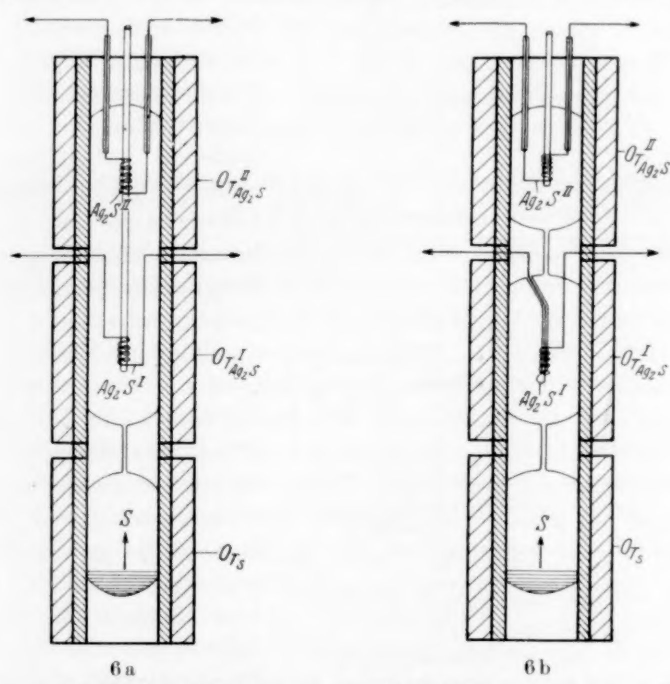
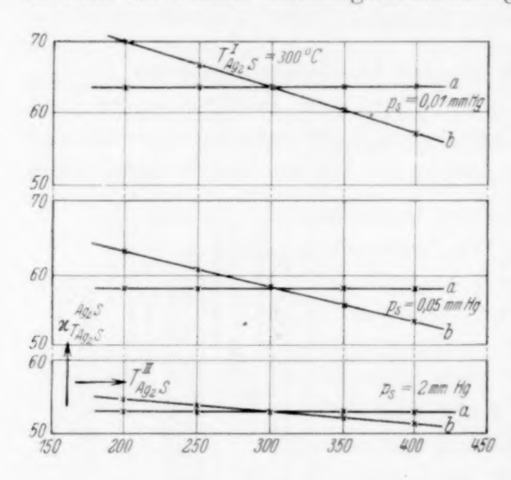


Fig. 6a. Leitfähigkeitsgefäß mit zwei Leitfähigkeitskörpern und einer Kapillare.
Fig. 6b. Leitfähigkeitsgefäß mit zwei Leitfähigkeitskörpern und zwei Kapillaren.

Leitfähigkeitsgefäße konstruiert. In beiden ist wieder der Schwefelraum durch eine Kapillare vom Leitfähigkeitsraum getrennt. Im Leitfähigkeitsraum sind zwei Leitfähigkeitskörper angebracht, die unabhängig voneinander auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden können. Die beiden Gefäße unterscheiden sich voneinander dadurch, daß in einem Falle (Fig. 6a) die beiden Leitfähigkeitsräume

durch eine zweite Kapillare voneinander getrennt sind, im anderen (Fig. 6b) nicht. Bei gegebenem Schwefeldruck p_S, der der Temperatur des Schwefelraums T_S entspricht, ist zunächst, falls die Temperaturen der beiden Leitfähigkeitsräume gleich sind $[T^{I}_{Ag_2S} = T^{II}_{Ag_2S}]$, die Leitfähigkeit der beiden Leitfähigkeitskörper gleichgroß, unabhängig davon, ob die Leitfähigkeitsräume durch eine Kapillare getrennt sind oder nicht. Verändert man nun bei konstanter Temperatur des Leitfähigkeitsraumes $T^{I}_{Ag_2S}$ die Temperatur des zweiten (äußeren) Leitfähigkeitsraumes $T^{II}_{Ag_2S}$, so bleibt die Leitfähigkeit des in dem Raum I befindlichen Leitfähigkeitskörpers unverändert, falls beide Räume durch eine Kapillare getrennt sind. Dasselbe gilt für den in Raum II befindlichem Leitfähigkeitskörper, falls dessen Temperatur konstant gehalten und die des Raumes I geändert wird (vgl. Fig. 7, Kurve a). Führt man dagegen die gleichen Operationen mit dem Leitfähigkeitsgefäß b durch, in dem die beiden Räume nicht durch eine Kapillare getrennt sind, so „weiß" der Leitfähigkeitskörper bei der konstanten Temperatur $T^{I}_{Ag_2S}$, ob die Temperatur $T^{II}_{Ag_2S}$ von dieser verschieden ist oder nicht. Ist $T^{II}_{Ag_2S} > T^{I}_{Ag_2S}$, so nimmt die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers im Raum I ab. Im umgekehrten Fall nimmt sie zu (vgl. Fig. 7, Kurve b). Die Leitfähigkeitsänderung ist annähernd proportional der Temperaturdifferenz der beiden Leitfähigkeitsräume.



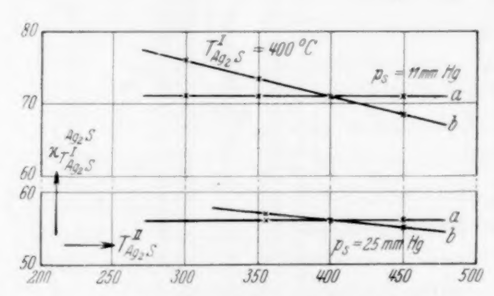


Fig. 7. Leitfähigkeitsmessungen im L-Gefäß mit zwei Leitfähigkeitskörpern. $\varkappa^{Ag_2S}_{T_{Ag_2S}} = f(T^{II}_{Ag_2S})$.
Kurve a: L-Gefäß mit zwei Kapillaren;
Kurve b: L-Gefäß mit einer Kapillare.

Ferner ist bei konstanter Temperaturdifferenz die Leitfähigkeitsdifferenz um so größer, je kleiner der konstante Druck p_S ist; bei konstantem Druck p_S ist sie um so kleiner, je höher die Temperatur ist. Wie wohl ohne nähere Erläuterung verständlich ist, entspricht dieser Effekt im Sinne des in Fig. 4 dargestellten Schemas qualitativ vollkommen der Erwartung. Insbesondere bestätigt die Richtung der Leitfähigkeitsänderung wiederum den Schluß, daß der wirksame Schwefeldruck von den kleineren Schwefelmolekülen ausgeübt wird.

Durch das Ergebnis der in Abschnitt I, 1 und I, 2 durchgeführten Untersuchungen wird nunmehr auch verständlich, daß die vom Schwefelsilber absorbierten Schwefelmengen in einem Absorptionsgefäß ohne Kapillare kleiner sind als in einem Gefäß mit Kapillare, in dem der Schwefel im Absorptionsraum sich im thermischen Gleichgewicht befindet (vgl. die vorangehende Arbeit, Abschn. II).

II. Strömungsmethode zur Messung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes.

Die vorstehend beschriebenen Effekte würden auch im Sinne des zur Deutung benutzten Schemas unverständlich sein, wenn angenommen werden müßte, daß die Einstellung des Schwefeldampfgleichgewichtes unendlich schnell verläuft. In diesem Falle müßte vielmehr erwartet werden, daß in jedem Teilraum des Leitfähigkeitsgefäßes stets und unabhängig von der Gestalt der Gefäße die der Temperatur des Teilraumes entsprechenden Gleichgewichts-Partialdrucke vorhanden sind. Die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers müßte daher bei vorgegebenem Druck ebenfalls allein durch die Temperatur des Teilraumes bestimmt sein. Aus der Tatsache, daß die beschriebenen Effekte existieren, muß daher umgekehrt geschlossen werden, daß die Dissoziation bzw. die Rekombination des Schwefeldampfes ein verhältnismäßig langsam verlaufender Vorgang ist. Da die Änderung des Dissoziationszustandes bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck durch die Änderung der Leitfähigkeit eines mit dem Schwefeldampf in Berührung stehenden Schwefelsilberdrahtes gemessen werden kann, so erschien es aussichtsreich, Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung der Dissoziations- bzw. Rekombinationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes auszunutzen. Da andererseits auch die Leitfähigkeitsänderung des Schwefelsilbers der Druckänderung der umgebenden Atmosphäre mit einer gewissen Trägheit folgt, so erschien zur Messung eine Strömungsmethode am geeignetsten,

die es gestattet, Leitfähigkeitsmessungen bei stationärer räumlicher Schwefelkonzentration durchzuführen. Es wurde folgende Anordnung (vgl. Fig. 8) benutzt:

Ein etwa 25 mm breites Glasrohr war durch zwei Kapillaren in drei Räume geteilt, die durch elektrische Öfen auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden konnten. Im Raum *a* befand sich Schwefel, in Raum *c* war ein in Form einer flachen Spirale angeordneter Schwefelsilberdraht als Leitfähigkeitskörper in der Längsrichtung des Rohres verschiebbar angeordnet. Das Glasrohr, das als Träger des Leitfähigkeitskörpers diente, war wenig enger als das äußere Rohr. Der Zwischenraum zwischen beiden Rohren wirkte daher als eine weitere nach außen abschließende Kapillare. Von der

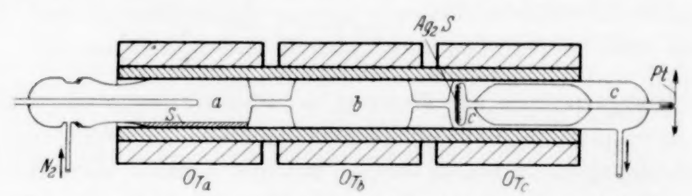


Fig. 8. Apparatur zur Messung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes.

Schwefelseite des Rohres her wurde in das Gefäß Stickstoff eingeleitet, der sich in Raum *a* mit Schwefeldampf sättigte. Die Temperatur im Raum *b* (T_b) wurde so gewählt, daß sie einmal höher, einmal niedriger war als im Raum *c* (T_c). Auf diese Weise konnte die Einstellung des Schwefeldampfgleichgewichts nach dem Eintritt in den auf konstante Temperatur erhitzten Raum *c* von beiden Seiten her verfolgt werden. Dies geschah dadurch, daß die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers in Abhängigkeit von der Entfernung zur Eintrittskapillare im Raum *c* gemessen wurde. Bei Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit und des jeweiligen Volumens zwischen Kapillare und Leitfähigkeitskörper konnte auch die Verweilzeit des Schwefeldampfes im Reaktionsraum berechnet werden. Mit Hilfe eines Thermoelements wurde kontrolliert, daß die Temperatur im Raum *c* räumlich konstant war. Wie die in Fig. 9 dargestellten Versuche erkennen lassen, ist auch in dieser Anordnung ein deutlicher Leitfähigkeitseffekt vorhanden. Die gestrichelte Gerade (Fig. 9) gibt den Leitfähigkeitswert bei eingestelltem thermischem Gleichgewicht des Schwefeldampfes an. Die gefundene Leitfähigkeit ist höher als dieser,

wenn der Schwefeldampf vor Eintritt in den Leitfähigkeitsraum unterkühlt war ($T_b < T_c$), sie ist niedriger, wenn der Schwefeldampf vorher überhitzt war ($T_b > T_c$) und zwar um so mehr, je höher die Erhitzungs-

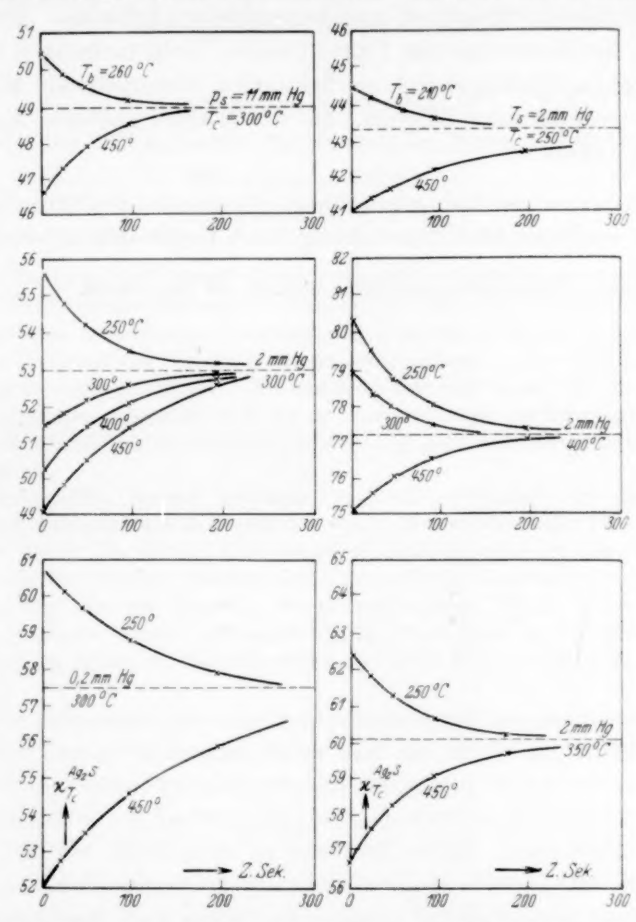


Fig. 9. Leitfähigkeit des Ag_2S im überhitzten ($T_b > T_c$) bzw. im unterkühlten ($T_b < T_c$) Schwefeldampf.

- - - - - $T_b = T_c$. ×———× $T_c \lessgtr T_b$.

temperatur bzw. je tiefer die Unterkühlung war. Der Gleichgewichtswert der Leitfähigkeit wird nach einem Zeitgesetz der ersten Ordnung erreicht. Die „Halbwertszeit" ist von der Größenordnung einer Minute.

Es ist naheliegend, sich die Frage vorzulegen, welcher von den Dissoziationsvorgängen durch unsere Messungen erfaßt wird. Die Beantwortung dieser Frage ist auch im Hinblick auf die Kinetik der Schwefelwasserstoffreaktion von wesentlichem Interesse. Unter Benutzung der Ergebnisse der PREUNERschen Untersuchungen über das Schwefeldampfgleichgewicht erscheint eine weitergehende kinetische Anaylse grundsätzlich möglich. Sie soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der vorliegenden Untersuchung durch Bereitstellung von Mitteln.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen.

Von

Th. Schoon und **R. Haul.**

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 39.)

Eine Bestimmung der Größe ultramikroskopischer Kristallite aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen ist möglich; ihre Genauigkeit entspricht der mit Röntgenstrahlen erreichbaren. Notwendig ist, daß gleichzeitig mit dem zu untersuchenden Präparat ein Standardpräparat aufgenommen wird, welches frei von Teilchengrößenverbreiterung ist. Die Methode erscheint brauchbar im Bereiche der Teilchengrößen von etwa 70 Å bis zu 10 Å; sie liefert bei kleinsten Teilchen sicherere Ergebnisse als die Röntgenmethode und geht über deren Anwendungsbereich hinaus.

Kristallitgrößen wurden bestimmt für γ-Fe_2O_3-Präparate, die durch Zersetzung von Eisencarbonyl in Gegenwart von O_2 bei verschiedenen Temperaturen hergestellt waren. Die kleinste dabei gefundene Kristallitgröße von etwa 17 Å wird als die Größe der kleinsten stabilen Keime des γ-Fe_2O_3 angesehen. Zu einer Entscheidung über die von Lennard-Jones aufgestellten Theorie einer Veränderung des Gitters für kleinste Teilchen reicht die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung im Gebiet der Teilchengrößen von etwa 20 Å vorerst nicht aus.

Für Röntgenstrahlen sind die Beziehungen, welche zwischen der Breite der Debye-Scherrer-Ringe und der mittleren Größe der im Pulver enthaltenen Primärkristallite bestehen, durch die Arbeiten von Scherrer[1]), v. Laue[2]), Bragg[3]), Jones[4]) u. a. weitgehend geklärt. Für die praktische Anwendung wurde diese Methode der Teilchengrößenbestimmung insbesondere von Brill und Mitarbeitern[5]) ausgebaut; eine letzte methodische Vereinfachung wurde 1938 von Jones[4]) vorgeschlagen.

Rein formal kann die Elektronenwelle einem Röntgenstrahl sehr kurzer Wellenlänge gleichgesetzt werden, und man darf erwarten,

---

[1]) P. Scherrer, Göttinger Nachr. **1918**, 98. Vgl. auch Zsigmondy, Kolloidchemie. 3. Aufl. Leipzig. S. 192. [2]) M. v. Laue, Z. Kristallogr. **64** (1926) 115. [3]) W. L. Bragg, Crystalline State **1** (1933) 189. [4]) F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. London **166** (1938) 16. [5]) R. Brill, Z. Kristallogr. **68** (1928) 387. R. Brill und H. Pelzer, Z. Kristallogr. **72** (1929) 389; **74** (1930) 148.

daß in erster Näherung bei der Streuung von schnellen Elektronen an feinkristallinen Pulvern die gleichen Erscheinungen auftreten, wie bei der Streuung von Röntgenstrahlen, und daß die dort geltenden Beziehungen sinngemäß übertragen werden können. Diese Auffassung wurde bereits von MONGAN [1]), EISENHUT und KAUPP [2]), BRILL [3]) u. a. vertreten. Diese Autoren geben zum Teil auch Kristallitgrößen an, die aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen berechnet waren. Es werden jedoch keine genaueren Angaben gemacht, nach welchen Teilchengrößenbestimmungen mit Elektronenstrahlen durchgeführt werden können. Es erscheint andererseits wertvoll, diese Methodik auszubauen, da bei sehr geringen Größen der kohärentstreuenden Bereiche, wie schon BRILL [3]) zeigte, die Elektronenbeugungsringe eine geringere Verbreiterung zeigen müssen als Röntgeninterferenzen.

Für die Teilchengrößenverbreiterung β gilt nämlich:

$$\beta = \frac{C \cdot d \cdot \operatorname{tang} \vartheta/2}{\varepsilon}, \tag{1}$$

wobei C eine Konstante, d der zur betrachteten Interferenz gehörige Netzebenenabstand, ε die Teilchengröße senkrecht zur reflektierenden Ebene und $\vartheta/2$ der BRAGGsche Winkel ist. Aus Formel (1) geht hervor, daß für kleine $\vartheta/2$ die Teilchengrößenverbreiterung ebenfalls klein wird. Den Elektronenbeugungsringen entsprechen $\vartheta/2$ von 0° bis 5°, so daß tatsächlich bei sehr kleinen Teilchen, also großer Verbreiterung, die Elektronenbeugung Vorteile gegenüber der Röntgenmethode aufweisen sollte.

1. Theoretische Grundlagen.

Die Übertragung der LAUEschen Gedankengänge auf den Fall schneller Elektronen stammt von BRILL [4]). Es resultiert

$$\beta = \frac{6{,}6}{\cos \vartheta/2} \cdot \frac{\eta}{\omega}. \tag{2}$$

η variiert dabei je nach dem Kristallsystem, ω ist eine von der Interferenzfunktion abhängige Konstante. Für kubische Kristalle gilt

$$\eta = \lambda/4\pi\varepsilon, \tag{3}$$

wobei λ die DE BROGLIE-Wellenlänge der Elektronen bedeutet. Für

[1]) CH. MONGAN, Helv. phys. Acta **5** (1932) 341. [2]) O. EISENHUT und E. KAUPP, Z. Elektrochem. **37** (1931) 466. [3]) R. BRILL, Kolloid-Z. **69** (1934) 301. [4]) R. BRILL, Z. Kristallogr. **87** (1934) 275.

das kubische System und $\omega = 0{\cdot}55$[1]) ergibt sich aus Gleichungen (2) und (3) die SCHERRERsche Beziehung:

$$\beta = \frac{0{\cdot}94 \cdot \lambda}{\cos \vartheta/2 \cdot \varepsilon}. \tag{4}$$

Die Teilchengrößen-Verbreiterung β erhält man aus der gemessenen Halbwertsbreite B der betrachteten Interferenz und der Breite des Elektronenbündels b^+ nach der von SCHERRER angegebenen Beziehung

$$B = \beta + b^+. \tag{5}$$

Nach Umrechnung von Winkelbreite auf lineare Breite ergibt sich für die Teilchengröße ε

$$\varepsilon = \frac{0{\cdot}94 \cdot \lambda \cdot L}{\beta \cdot \cos \vartheta/2}. \tag{6}$$

L bedeutet den Abstand des Präparates zur Platte. Nach JONES enthielt die LAUEsche Berechnung von ω einen kleinen Fehler. Nach einer anderen Rechenmethode findet JONES

$$\varepsilon = \frac{\lambda \cdot L}{\beta \cdot \cos \vartheta/2}. \tag{7}$$

Für Elektroneninterferenzen bei Verwendung von Beschleunigungsspannungen über 30000 Volt gilt: $\vartheta/2 < 5^\circ$ und $\cos \vartheta/2 > 0{\cdot}996$. Da $\cos \vartheta/2$ nicht mehr als etwa $0{\cdot}4\%$ von der Einheit abweicht, kann zur praktischen Kristallitgrößenbestimmung ohne Bedenken $\cos \vartheta/2 = 1$ gesetzt werden. Eine experimentelle Prüfung der Formeln (5) und (7) ist bisher nicht bekannt geworden, vermutlich weil es sehr schwierig ist, die Breite des Elektronenbündels b^+ direkt zu bestimmen. Auf diesen Umstand wies zuerst BEISCHER[2]) hin. Nun zeigte JONES für Röntgenstrahlen, daß die Teilchengrößenverbreiterung β aus den gemessenen Halbwertsbreiten der untersuchten Substanz B und derjenigen einer beigemischten Vergleichssubstanz b, die keine Teilchengrößen-Verbreiterung aufweist, ermittelt werden kann. Alle apparativ bedingten Einflüsse auf die Linienbreiten gelten bei dem JONESschen Verfahren für beide Systeme von Interferenzen gleichmäßig und können demzufolge unberücksichtigt bleiben. Dies Verfahren kann auf die Elektronenbeugung sinngemäß übertragen werden. Bei dem von THIESSEN und SCHOON[3]) beschriebenen Gerät zur Elektronenbeugung ist es möglich, auf der gleichen Platte Beugungsbilder zweier

---

[1]) $\omega = 0{\cdot}55$ ist von M. v. LAUE für Röntgenstrahlen berechnet worden. [2]) D. BEISCHER, Z. Elektrochem. **44** (1938) 375. [3]) P. A. THIESSEN und TH. SCHOON, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 195.

Substanzen zu fixieren, man kann also ohne Schwierigkeit Beugungsbilder von einem zu vermessenden Präparat und einem Vergleichspräparat ohne Teilchengrößen-Verbreiterung erhalten. Da hierbei zwei verschiedene Präparate Verwendung finden, können die Halbwertsbreiten allerdings durch verschiedene Absorptionsverhältnisse unkontrollierbar beeinflußt werden. Nach K. Molière[1]) ist bei hoher Absorption eine Verschärfung der Interferenzen zu erwarten. Bei nur einem Präparat bestehen jedoch, da $\vartheta/2$ nur um wenige Grade variiert, für alle Interferenzen etwa gleiche Absorptionsverhältnisse. Falls nun nachgewiesen werden kann, daß die Halbwertsbreite der Interferenzen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung von der Absorption nicht beeinflußt wird, läßt sich das von Jones vorgeschlagene Verfahren auch für Elektronenbeugung verwenden. Dieser Nachweis wird in Abschn. 2 geführt werden. Man kann dann gemäß der Scherrerschen Korrektionsformel (5) die Halbwertsbreite b der Eichlinien gleich der Breite des primären Elektronenstrahls b^+ setzen. Theoretisch ist dies nicht streng zulässig, da auf Grund der Betheschen Theorie[2]) die Halbwertsbreite einer Elektronenbeugungslinie beim unendlich ausgedehnten Kristall, sowie parallelem und unendlich feinem Primärstrahl durch alle Fourier-Koeffizienten des Potentials bestimmt wird. In erster Näherung gilt[1]) indes

$$b_1 = C_1 \cdot V_{hkl},$$

dabei bedeutet C_1 eine Konstante und V_{hkl} den zur reflektierenden Ebenenschar gehörigen Fourier-Koeffizienten des Potentials. Dem Absorptionseinfluß trägt man in erster Näherung Rechnung durch einen Faktor

$$b_2 = F(D),$$

wobei F eine Funktion der Dichte D des Präparates bezeichnet. Der Einfluß der Präparatdimensionen muß weiter durch ein winkelabhängiges Glied $b_3 = f(\vartheta/2)$ berücksichtigt werden. Dann kann die gesamte Halbwertsbreite b einer Interferenzlinie, die von einem Primärstrahl der Breite b^+ stammt, geschrieben werden:

$$b = b^+ + C_1 \cdot V_{hkl} - F(D) + f(\vartheta/2). \tag{8}$$

Für schnelle Elektronen fällt die Winkelabhängigkeit weg, da $\vartheta/2$ nahe an 0° ist und sich wenig ändert. Der Beitrag der anderen Faktoren außer b^+ zur Halbwertsbreite der Eichlinie wird im nächsten Abschnitt untersucht.

[1]) K. Molière, Ann. Physik (5) **34** (1939) 461. [2]) H. Bethe, Ann. Physik **87** (1928) 55.

Jones rechnete für gegebene Interferenzfunktionen $\beta/B = f(b)/B$ aus. Dabei bedeuten im oben gebrauchten Sinne β die Teilchengrößenverbreiterung, B die gemessene Halbwertsbreite des Präparates mit sehr kleinen Teilchen und b die gemessene Halbwertsbreite des Bezugspräparates ohne Teilchengrößeneinfluß. Aus der graphischen Darstellung dieser Funktionen können dann Werte für β ermittelt werden. Auch nach diesen von Jones angegebenen Korrektionsfunktionen wurden die Teilchengrößenverbreiterungen im folgenden bestimmt.

2. Halbwertsbreite für Elektroneninterferenzen ohne Teilchengrößen-Verbreiterung und Interferenzfunktion bei der Elektronenbeugung.

Die im vorigen Abschnitt aufgeworfenen Fragen lassen sich experimentell verhältnismäßig leicht beantworten. Vergleicht man nämlich z. B. Gold und Zinkoxyd, muß bei merkbarem Einfluß der Absorption das Gold geringere Halbwertsbreiten zeigen als ZnO. Besteht ein nennenswerter Beitrag der Fourier-Koeffizienten des Potentials, müßten die intensiven Linien verhältnismäßig größere Halbwertsbreiten aufweisen.

Tabelle 1. Blattgold geätzt. Aufnahme 430.
$2\,L \cdot \lambda = 3{\cdot}598$. $L = 30{\cdot}05$ cm.

Interferenz	Intensität	$\vartheta/2$	b (cm)
(1 1 1)	47	44′	0·0337
(2 0 0)	71	51′	0·0353
(2 2 0)	68	1° 12′	0·0333
(3 1 1)	100	1° 25′	0·0333
(3 3 1)	46	1° 51′	0·0386
(4 2 0)	38	1° 54′	0·0400

Mittelwert: $b = 0{\cdot}0357 \pm 0{\cdot}0012$ cm.
Maximale Abweichung vom Mittelwert etwa 12%.

Tabelle 2. ZnO aus Lichtbogen auf Pt-Netz. Aufnahme 430.
$2\,L \cdot \lambda = 3{\cdot}598$. $L = 30{\cdot}05$ cm.

Interferenz	Intensität	$\vartheta/2$	b (cm)
(1 0 0)	55	37′	0·0354
(0 0 2)	82	40′	0·0370
(1 0 1)	100	41′	0·0400
(1 0 2)	55	54′	0·0340
(1 1 0)	45	1° 3′	0·0340
(1 0 3)	75	1° 10′	0·0333

Mittelwert: $b = 0{\cdot}0356 \pm 0{\cdot}0012$ cm.
Maximale Abweichung vom Mittelwert etwa 12%.

Es zeigt sich also in den Tabellen 1 und 2, daß die Streuung in den Halbwertsbreiten der einzelnen Interferenzen innerhalb der Versuchsfehler liegt. Die Mittelwerte der Halbwertsbreiten für *Au* und *ZnO* stimmen weitgehend überein. Bei der vorliegenden Versuchsmethode wird also die Halbwertsbreite bei Präparaten ohne Teilchengrößen-Verbreiterung im wesentlichen durch die Breite des Primärstrahles bestimmt. Es gilt daher für die Praxis

$$b = b^+.$$

Jones zeigt, daß die Annahmen über die Interferenzfunktion auf die Teilchengrößenwerte von Einfluß sind. Laue und Brill setzen als Interferenzfunktion an

$$f(k \cdot x) = \frac{1}{1 + k^2 x^2}. \tag{9}$$

Jones schlägt die Funktion

$$f(k \cdot x) = \frac{1}{(1 + k^2 x^2)^2} \tag{10}$$

vor, während Bragg annahm

$$f(k \cdot x) = \frac{\sin^2 k x}{k^2 x^2}. \tag{11}$$

Der experimentell gefundene Linienverlauf wurde nun mit den Interferenzfunktionen von Laue und Bragg verglichen (Fig. 1). Die Übereinstimmung ist nicht völlig überzeugend. Offensichtlich ist die

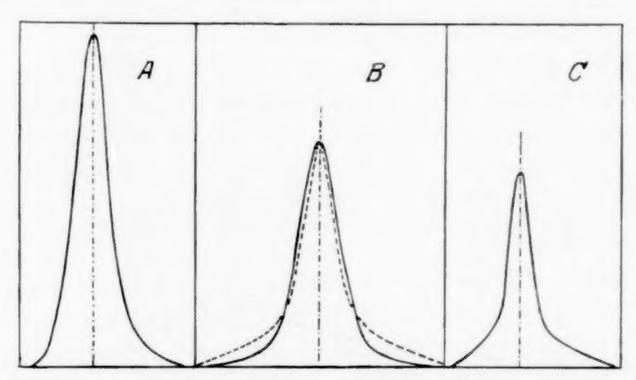


Fig. 1. Vergleich der experimentellen und theoretischen Interferenzfunktionen.
A: (102)-Linie von ZnO,
B: —— $f k(x) = \frac{1}{1 + k^2 x^2}$ (Laue),
B: - - - - $f k(x) = \frac{\sin^2 k x}{k^2 x^2}$ (Bragg),
C: (311)-Linie von Au.

experimentelle Funktion nicht symmetrisch und würde durch eine MAXWELL-Funktion wahrscheinlich besser darzustellen sein. Vermutlich sind diese Abweichungen durch Beiträge der inkohärent gestreuten Elektronen bedingt, welche sich nur sehr schwer von der kohärenten Streuung vollständig abtrennen lassen. Es soll deshalb auf diese Abweichungen der Linienform bei den Elektroneninterferenzen von derjenigen bei Röntgeninterferenzen nicht näher eingegangen werden, insbesondere da sie die Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung nicht wesentlich beeinflussen dürften.

3. Technische Durchführung der Kristallitgrößenbestimmung mit Elektronenstrahlen.

Als Bezugssystem diente bei den folgenden Versuchen dünn geätztes Blattgold. Die Eisen(III)-Oxydpräparate wurden durch Zersetzung und gleichzeitige Oxydation von Eisenpentacarbonyl bei ver-

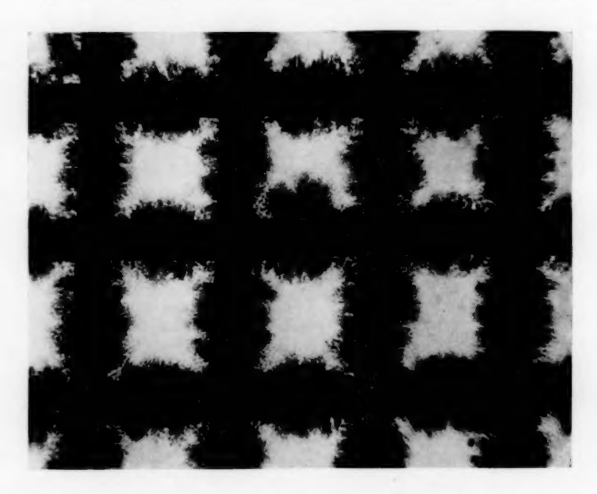


Fig. 2. Mikrophotogramm eines γ-Fe_2O_3-Präparates ($T = 395°$ C) auf Platinnetz (etwa 12fach vergrößert).

schiedenen Temperaturen hergestellt[1]) und aus aerokolloider Zerteilung auf feinmaschige Platinnetze niedergeschlagen (Fig. 2). Die erhaltenen Beugungsbilder (Fig. 3 und 4) wurden mit einem Zeißschen

[1]) Bezüglich weiterer Einzelheiten der Darstellung der untersuchten Eisen(III)-Oxydpräparate vgl. R. HAUL und TH. SCHOON (Z. Elektrochem., Tagungsheft der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1939, im Druck).

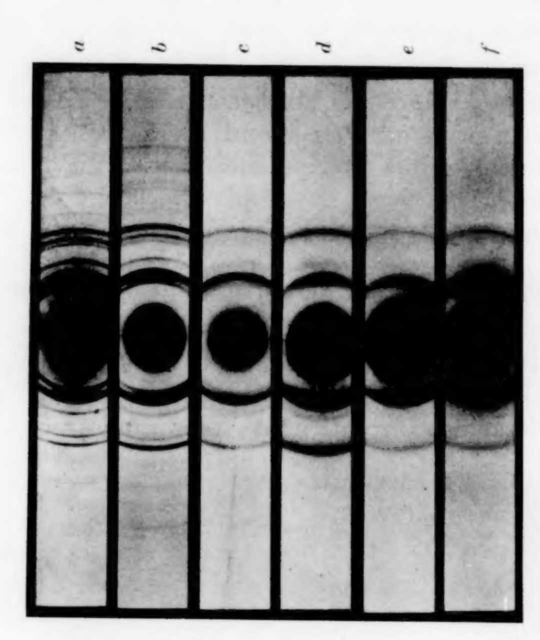


Fig. 4. Ausschnitte aus den Elektronenbeugungsbildern von γ-Fe_2O_3.

a aus in Luft brennendem Lichtbogen zwischen *Fe*-Elektroden. Linien nicht verbreitert. Ferner durch Zersetzung von $Fe(CO)_5$ bei: *b* $T = 735°$ C, *c* $T = 675°$ C, *d* $T = 595°$ C, *e* $T = 500°$ C, *f* $T = 200°$ C.

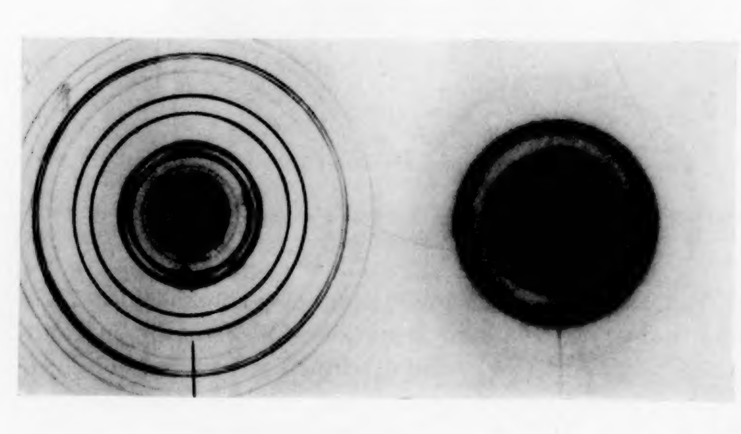


Fig. 3. Elektronenbeugungsaufnahme zur Kristallitgrößenbestimmung. γ-Fe_2O_3; hergestellt bei $T = 595°$ C (unteres Bild). *Au*-Folie als Bezugssystem (oberes Bild).

Registrierphotometer fünffach vergrößert photometriert. Die verwandte Spaltlänge betrug 1·2 mm, die Spaltbreite 0·04 mm. Die Photometerkurven wurden dreifach vergrößert auf Millimeterpapier gezeichnet, die Grundschwärzung graphisch abgezogen (siehe Fig. 5) und die Gesamtintensität J der einzelnen Linien durch Planimetrieren festgestellt. Wenn die Höhe der Linie zu h gemessen wurde, ergibt sich deren Halbwertsbreite zu

$$B_{1/2} = J/h. \qquad (12)$$

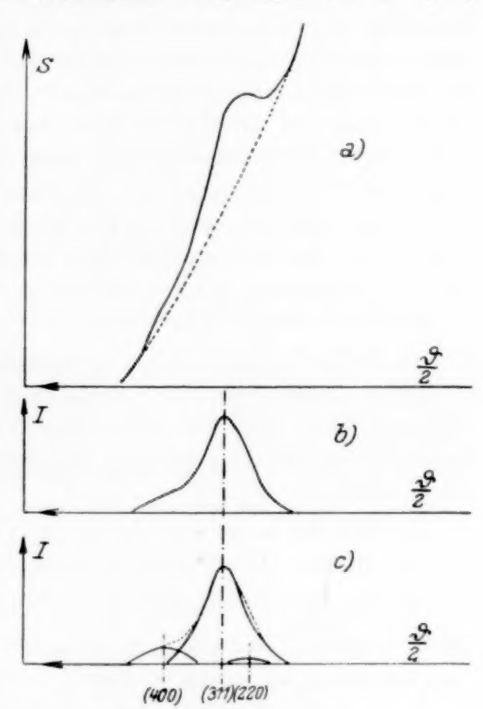


Fig. 5. Von den vergrößert umgezeichneten Photometerkurven (a) wird durch Abzug der Grundschwärzung die Intensitätsverteilung der kohärenten Streuung erhalten (b), die dann graphisch bei ungefährer Kenntnis der Linienlage in die einzelnen Interferenzen zerlegt werden kann (c). γ-Fe_2O_3; $\varepsilon = 18$ Å; Bande (220), (311), (400).

Es wurde versucht, außer den Teilchengrößen auch die Gitterkonstante zu bestimmen, um möglicherweise Aussagen über die Gültigkeit der Lennard-Jonesschen Theorie[1]) zu gewinnen, die einen Gang der Gitterkonstanten mit der Teilchengröße voraussagt, welcher je nach der Bindungsart positiv oder negativ sein kann. Da es außerdem sehr wichtig erschien, sicher festzustellen, ob es sich bei den vorliegenden Präparaten um γ-Fe_2O_3 oder α-Fe_2O_3 handelte, wurde auch hierauf besonders geachtet. Bei sehr kleinen Kristallitgrößen überlagern sich (siehe Fig. 4) die einzelnen verbreiterten Interferenzen, und es war notwendig, Verfahren zu finden, welche auch in diesen Fällen eine Abschätzung der Halbwertsbreiten ermöglichten.

[1]) I. E. Lennard-Jones, Z. Kristallogr. **75** (1930) 215.

4. Abschätzung von Halbwertsbreiten beim Vorliegen überlagerter, stark verbreiterter Linien.

a) Ein einfaches und fast immer anwendbares Verfahren ist unter Voraussetzung der Kenntnis der Linienlage eine graphische Trennung der Gesamtintensität in die einzelnen zusammenwirkenden Interferenzfunktionen (siehe Fig. 5). Oft kann man die höchste Spitze des Komplexes einer einzelnen Linie allein zuschreiben. In anderen Fällen kann die Außenseite einer Bande als sicher nur einer Linie zugehörig betrachtet werden, so daß von dort beginnend die Aufteilung der Intensität auf die einzelnen Linien erfolgen kann. Möglicherweise läßt sich auch in letzterem Falle eine halbe Halbwertsbreite noch direkt vermessen. Dies graphische Verfahren ergibt unter der Voraussetzung gewissenhafter Arbeit verhältnismäßig sichere Meßwerte.

b) Beim Vorliegen eines sehr starke Linienverbreiterung aufweisenden Diagramms II und einer scharfen Aufnahme I der gleichen Substanz kann man auf folgendem Wege eine mittlere Halbwertsbreite B_2 der zu II gehörigen Interferenzen berechnen, wenn man voraussetzt:

1. Das Maximum der Bande in II entspricht der intensivsten Interferenz der betreffenden Linienfolge in I.

2. Das Intensitätsverhältnis der Linien in I und II ist annähernd erhalten geblieben.

Es sei:

h_{1a}: die Höhe der intensivsten Linie a in I;

h_{2a}: die Höhe der gleichen Linie in II, d. h. die Höhe der Bande;

I_1 und I_2 die Summe der Integralintensitäten der die betreffende Linienfolge zusammensetzenden Linien a, b, c usw. in I bzw. II.

B_1 und B_2 die mittlere Halbwertsbreite in I und II.

Nach (12) gilt:

$$B = I/h,$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2b} + I_{2c} + \cdots = B_2 \cdot (h_{2a} + h_{2b} + h_{2c} + \cdots)$$
$$I_1 = I_{1a} + I_{1b} + I_{1c} + \cdots = B_1 \cdot (h_{1a} + h_{1b} + h_{1c} + \cdots)$$

$$B_2 = B_1 \cdot \frac{I_2 \cdot h_1}{I_1 \cdot h_2};$$

aus Voraussetzung 1 und 2 folgt:

$$h_{1a} : \Sigma h_1 = h_{2a} : \Sigma h_2;$$

und somit:

$$B_2 = B_1 \cdot \frac{I_2 \cdot h_{1a}}{I_1 \cdot h_{2a}}. \tag{13}$$

c) Falls nur zwei Linien zu trennen sind, deren Intensitätsverhältnis bekannt ist und für welche gleiche Halbwertsbreite angenommen werden darf, kann ein weiteres Verfahren Anwendung finden[1]). Wenn man die beiden Linien durch die Interferenzfunktion $f(x)$ mit der Intensität J_1 und $\varphi(x)$ mit der Intensität J_2 beschreibt, muß gelten:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\,dx = J_2/J_1 \int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,dx. \tag{14}$$

Die Halbwertsbreite der aus beiden Linien entstehenden Bande, deren Höhe y'_m ist, wird:

$$b = \frac{\int\{f(x) + \varphi(x)\}\,dx}{y'_m} = \frac{1}{y'_m}\left\{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,dx + \frac{J_2}{J_1} \cdot \int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,dx\right\}. \tag{15}$$

Kombiniert man (14) und (15) und führt ein $1 + J_2/J_1 = 1 + C = K$, wird die Halbwertsbreite der Linie $f(x)$ mit der Höhe y_m

$$B = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{(f x)\,dx}{y_m} = \frac{b \cdot y'_m}{K \cdot y_m}. \tag{16}$$

Die Interferenzfunktionen der beiden ursprünglichen Linien sollen jetzt durch Dreiecke angenähert werden können, dann lassen sich leicht (Fig. 6) die folgenden Beziehungen ableiten:

$$\frac{y'_m}{y_m} = \frac{y_m + y_\delta}{y_m} = 1 + \frac{y_\delta}{y_m} \quad \text{und ferner:} \quad \frac{y_\delta}{y_m} = \frac{J_2}{J_1} \cdot \frac{B - \delta}{B}.$$

δ stellt den Abstand der beiden betrachteten Linien dar. Benutzt man außerdem $J_2/J_1 = C$ (siehe oben), resultiert aus (16):

$$B = b \cdot \frac{\left\{1 + C \cdot \frac{B - \delta}{B}\right\}}{K}. \tag{17}$$

Löst man nach B auf, erhält man als Endformel für die mittlere Halbwertsbreite der beiden Linien b

$$B = \frac{b}{2} \cdot \left\{1 + \sqrt{\left(1 - \frac{4\,C \cdot \delta}{b \cdot K}\right)}\right\}. \tag{18}$$

---

[1]) Vgl. zu dieser Rechnung R. Brill (Z. Kristallogr. **68** (1928) 387).

Dabei bedeutet dann

b = Halbwertsbreite der Bande,

C = Intensitätsverhältnis der beiden in der Bande enthaltenen Linien,

$K = 1 + C$,

δ = Abstand der beiden Linien.

Abstand und Intensitätsverhältnis der beiden Linien müssen bei diesem Verfahren ziemlich genau bekannt sein. Da Vorliegen von

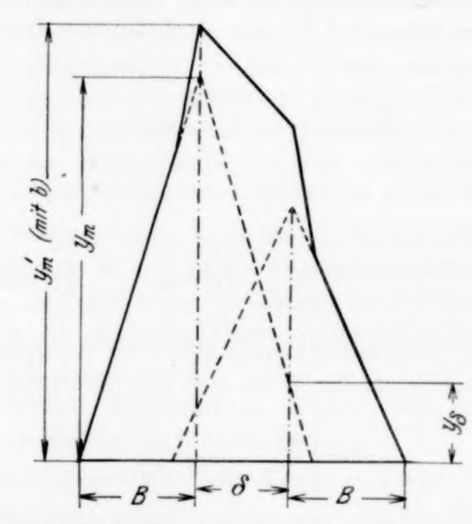


Fig. 6. Berechnung der Halbwertsbreite B einer Einzelinterferenz aus der Kenntnis der Halbwertsbreite b einer Bande, des Abstandes δ der beiden die Bande bildenden Linien und ihres Intensitätsverhältnisses.

Gitterstörungen, durch welches die Intensitätsverhältnisse gegen den Normalfall verändert werden, nur sehr selten sicher auszuschließen ist, kann die Formel (18) entsprechend wenig Verwendung finden.

5. Messungen.

Die nach einer der Methoden in Abschnitt 4 gefundenen Halbwertsbreiten werden nun auf Teilchengrößen ausgewertet.

1. Mit der Brill-Scherrerschen Gleichung

$$\varepsilon = \frac{0{\cdot}94 \cdot \lambda L}{\beta} \tag{6}$$

und der Scherrerschen Korrektionsformel

$$B = \beta + b^{+} \tag{5}$$

unter der im Abschnitt 2 bewiesenen Annahme, daß die Halbwertsbreite jedes Präparates ohne Teilchengrößen-Verbreiterung gleich der Breite des Primärstrahles b^+ ist.

2. Mit der JONESschen Gleichung

$$\varepsilon = \frac{\lambda \cdot L}{\beta} \qquad (7)$$

und

$$B = \beta + b^+. \qquad (5)$$

3. Mit der JONESschen Gleichung und der von JONES graphisch gegebenen Korrekturfunktion, welche unter Zugrundelegung der LAUEschen Interferenzfunktion berechnet wurde.

4. Mit der JONESschen Gleichung und der unter Annahme der BRAGGschen Interferenzfunktion berechneten Korrekturfunktion.

An einem Beispiel soll die Kristallitgrößenbestimmung eingehend behandelt werden. Es handelt sich dabei um ein γ-Fe_2O_3-Präparat, das bei 675° C hergestellt war. Als Bezugssystem dient folgendes *Au*-Diagramm:

Tabelle 3. Auswertung der Goldinterferenzen.

Interferenz	*d* (Å)	2 *r* (cm)	2 *L* · λ	*b* (cm)
(1 1 1)	2·332	1·570	3·662	0·039
(2 0 0)	2·020	1·810	3·658	0·039
(2 2 0)	1·428	2·568	3·668	0·029
(3 1 1)	1·218	3·006	3·662	0·037
(3 3 1)	0·927	3·960	3·667	0·036
(4 2 0)	0·904	4·064	3·667	0·037

Im Mittel ergibt sich $2\,L \cdot \lambda = 3{\cdot}664$; $L \cdot \lambda = 1{\cdot}832$; $b = 0{\cdot}0362 \pm 0{\cdot}0014$ cm.

Tabelle 4. γ-Fe_2O_3.

2 *r* (cm)	*d* (Å)	a_w (Å)	Interferenz	Intensität	*B* (cm)
1·265	2·898	(8·20)	(2 2 0)	50	0·078
1·458	2·513	8·34	(3 1 1)	100	0·079
1·764	2·078	8·31	(4 0 0)	26	0·070
2·178	1·683	8·25	(4 2 2)	21	0·068
2·300	1·594	8·28	(5 1 1)	38	0·068
2·502	1·464	8·28	(4 4 0)	66	0·072

Im Mittel wird: $a_w = 8{\cdot}29 \pm 0{\cdot}03$ Å; $B = 0{\cdot}0725 \pm 0{\cdot}0015$ mm.

Bereits aus der in Fig. 4 wiedergegebenen Folge von Ausschnitten aus Elektronenbeugungsaufnahmen erkennt man augenscheinlich, daß die Diagramme der hier untersuchten Präparate sich dem Beugungsbild des γ-Fe_2O_3 anschließen. Noch deutlicher geht dieser Befund aus Fig. 7 hervor, in der die durch Planimetrieren der Photometer-

kurve gemessenen Integralintensitäten unter Berücksichtigung der Linienlagen wiedergegeben sind. Zum Vergleich enthält dieses Bild noch das entsprechend dargestellte Diagramm des α-Fe_2O_3. Sowohl die Intensitätsverhältnisse als auch die Linienlagen lassen einwandfrei die vorliegenden Präparate als zur kubischen Modifikation des Eisen(III)-Oxyds zugehörig erkennen. Besonders kennzeichnend ist

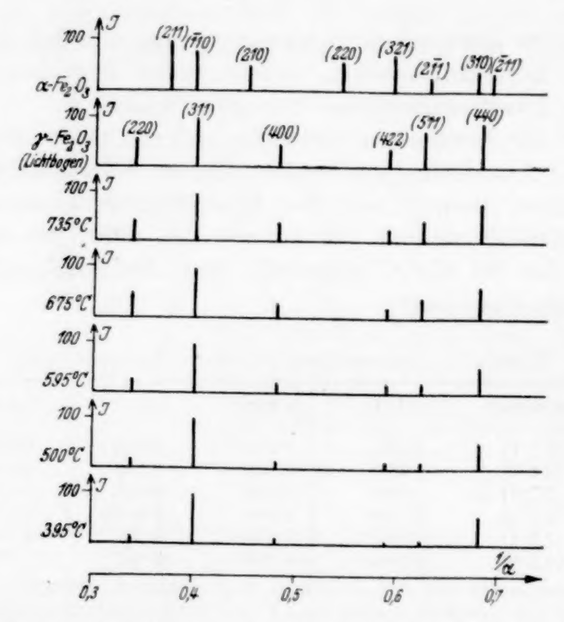


Fig. 7. Integralintensitäten für die γ-Fe_2O_3-Präparate, bezogen auf die (311)-Interferenz gleich 100. Die starken Änderungen der Intensitäten beruhen wahrscheinlich auf unregelmäßigen Gitterstörungen.

das Auftreten der (400)-γ-Fe_2O_3-Interferenz und das Fehlen der (220)-Linie des α-Fe_2O_3, sowie ferner die Intensitätsverteilung in den beiden Linienfolgen des γ-Fe_2O_3: (222, 311, 400) und (422, 511, 440). Die Teilchengrößen ε ergeben sich:

1. nach den Gleichungen (5) und (6):

$$\beta = 0{\cdot}363, \quad \varepsilon_1 = 47{\cdot}5\ \text{Å};$$

2. nach Gleichung (5) und (7):

$$\varepsilon_2 = 50{\cdot}5\ \text{Å};$$

3. nach Jones-Laue:

$$b/B = 0{\cdot}499, \quad \beta/B = 0{\cdot}629, \quad \beta = 0{\cdot}456, \quad \varepsilon_3 = 40{\cdot}2\ \text{Å};$$

4. nach JONES-BRAGG:

$$\beta/B = 0{\cdot}825, \quad \beta = 0{\cdot}598, \quad \varepsilon_4 = 30{\cdot}7 \text{ Å}.$$

Von dem gleichen Präparat wurde eine Teilchengrößenbestimmung mit Röntgenstrahlen nach dem bewährten BRILLschen Verfahren (Substanz auf Bleiglaskern) durchgeführt. Benutzt wurde FeK_{α}-Strahlung mit $\lambda = 1{\cdot}934$ Å. Die verwendete Kamera hatte einen Radius $R = 2{\cdot}852$ cm, der Präparatradius war $r = 0{\cdot}025$ cm. Berechnet wurde die Kristallitgröße nach den BRILLschen Formeln

$$\varepsilon_{R\delta} = \lambda/4\,\pi\cdot\eta, \tag{19}$$

$$\eta = \frac{r\cdot f}{R}\cdot\left(\frac{b}{r} - f'\right), \tag{20}$$

$$f = 0{\cdot}004 + 0{\cdot}084\cdot\cos\vartheta, \tag{21}$$

$$f' = 0{\cdot}0046\cdot\vartheta^0. \tag{22}$$

Tabelle 5 enthält die Meßergebnisse.

Tabelle 5.

Halbwertsbreiten B (cm)	Interferenz $h\,k\,l$	$\varepsilon_{R\delta}$ (Å)
0·116	(3 1 1)	47·9
0·136	(3 4 0)	49·8

Im Mittel ergibt sich: $\varepsilon_{R\delta} = 48{\cdot}9$ Å.

Es zeigt sich also, daß bei Verwendung der SCHERRERschen Korrekturbeziehung $\beta = B - b^{+}$ nach der SCHERRERschen und der JONESschen Teilchengrößenbeziehung Kristallitgrößen resultieren, die recht gut mit denjenigen übereinstimmen, welche nach dem BRILLschen Verfahren aus der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen ermittelt werden. Die Korrektionsfunktionen von JONES ergeben wesentlich niedrigere Werte für ε. Da vorläufig nicht zu entscheiden ist, wieweit die beiden Methoden übereinstimmen, bzw. welche die absolut betrachtet richtigeren Kristallitgrößen ergibt, sollen im folgenden weiter alle vier Teilchengrößen berechnet werden.

Die nach den verschiedenen Methoden gefundenen Werte zeigen bei Kristallitgrößen um etwa 50 Å eine maximale Abweichung von etwa 40%, welche für etwa 15 Å auf 20% zurückgeht. In der gleichen Größenordnung liegt die Unsicherheit, die durch die Teilchengrößenverteilung hereinkommt, so daß damit die Grenze erreicht sein dürfte, für welche die Angabe von Absolutwerten sinnvoll ist. Die

relativen Größenverhältnisse dürften jedoch eine weitergehende Realität besitzen.

Zu überlegen ist noch, ob die Ergebnisse der Kristallitgrößenbestimmung etwa durch Gitterstörungseffekte verfälscht sind. Sichere Angaben darüber sind nicht zu machen. Man müßte dazu jedoch periodische Gitterstörungen annehmen, die bei den vorliegenden, in der Dampfphase gewachsenen Kristalliten wenig wahrscheinlich sind. Nichtperiodische Gitterstörungen, durch welche die Intensitätsverhältnisse verändert werden, sind nach dem experimentellen Befund hingegen sehr wahrscheinlich (siehe Fig. 7).

Die Teilchenform ist bisher nicht beachtet worden. Die maximale Streuung (Tabelle 4) beträgt für B etwa 10%. In dieser Größenordnung können Abweichungen der Teilchenform von der angenommenen Würfelform bestehen. Da jedoch die Genauigkeit einer Einzelmessung nicht viel über 10% liegen dürfte, sind Schlüsse auf die Teilchenform wenig sicher, so daß im folgenden weiter mit der idealisierten Würfelform gerechnet werden soll.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate für weitere Präparate, welche bei verschiedenen Temperaturen T hergestellt worden waren. Aus den Intensitätsverhältnissen war auch bei den sehr stark verbreiterten Präparaten, welche bei Zimmertemperatur durch photochemische Zersetzung erhalten waren, einwandfrei festzustellen, daß γ-Fe_2O_3 vorlag.

Tabelle 6 enthält kurz noch einmal die gesamten Auswertungsergebnisse.

Tabelle 6.

T° C	a_w (Å)	$2L \cdot \lambda$	b (cm)	B (cm)	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4
735	8·26 ± 0·03	3·675	0·032 ± 0·0015	0·0565 ± 0·002	70·6	75·0	58·0	41·8
675	8·26 ± 0·03	3·664	0·036 ± 0·0014	0·073 ± 0·002	47·5	50·5	40·2	30·7
595	8·32 ± 0·10	3·251	0·032 ± 0·0015	0·083 ± 0·003	30·0	31·9	26·5	21·9
500	8·35 ± 0·10	3·262	0·031 ± 0·0010	0·097 ± 0·004	23·2	24·7	21·1	18·3
395	8·45 ± 0·12	3·269	0·027 ± 0·0013	0·110 ± 0·015	18·6	19·8	17·0	15·7
200	8·50 ± 0·15	3·284	0·030 ± 0·0020	0·129 ± 0·010	15·6	16·4	14·3	13·3
20	8·34 ± 0·20	3·638	0·033 ± 0·0020	0·138 ± 0·020	16·3	17·3	14·9	13·8

6. Diskussion der Ergebnisse.

Fig. 8 zeigt die Teilchengröße ε_1 als Funktion der Herstellungstemperatur T aufgetragen. Offensichtlich bleibt die Kristallitgröße bis zu einer Entstehungstemperatur von etwa 400° C nahezu konstant — im Mittel etwa 17 Å — um dann rasch anzusteigen. Dies

dürfte wohl dadurch zu erklären sein, daß erst bei Temperaturen über 400° C die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle beim γ-Fe_2O_3 in die Größenordnung der Verweilzeit bei der Herstellungstemperatur kommt [1]). Die bei niedrigeren Temperaturen gebildeten Keime wachsen nicht wesentlich an, bei den festgestellten Kristalliten handelt es sich offenbar um die kleinsten stabilen Keime selbst, welche bei der über 400° C einsetzenden Kristallisation als Zentren wirken. Die

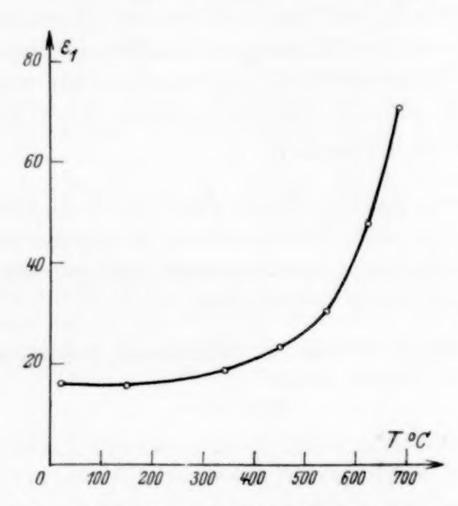


Fig. 8. Teilchengröße ε_1 als Funktion der Herstellungstemperatur für die γ-Fe_2O_3-Präparate.

gefundene Größe dieser Keime stimmt ungefähr mit denjenigen Werten überein, welche THIESSEN [2]) nach klassischen kolloidchemischen Methoden für Gold feststellte.

Das γ-Fe_2O_3 hat eine kubische Elementarzelle mit $a_w = 8{\cdot}32$ Å. Die Keime enthalten also ungefähr acht Elementarzellen. Da die Struktur des γ-Fe_2O_3 jedoch noch nicht sicher feststeht und möglicherweise auch eine Struktur mit der doppelten Gitterkonstante vorliegen kann [3]), ist nicht ausgeschlossen, daß die Keime nur eine Elementarzelle enthalten. Die Würfelkante a_w des γ-Fe_2O_3 steigt

[1]) Die bei niederen Reaktionstemperaturen entstandenen Eisenoxydpräparate zeigen die Erscheinung des Verglimmens. Näheres hierzu bei R. HAUL und TH. SCHOON (Z. Elektrochem., Tagungsheft der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1939, im Druck). [2]) P. A. THIESSEN, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 110. [3]) R. HAUL und TH. SCHOON, Z. Kristallogr. **1939**, im Druck.

zwar mit sinkender Teilchengröße an, jedoch sind die Fehlergrenzen bei den stark verbreiterten Ringen so groß, daß eine Aussage über die Gültigkeit der LENNARD-JONESschen Theorie — entsprechend einer Gitteraufweitung bei kleinen Teilchen — nicht gemacht werden kann. Vielleicht kann diese Frage später an einem gittermäßig noch einfacher gebauten Präparat auf dem hier eingeschlagenen Wege geklärt werden.

Die Möglichkeit, aus den vorliegenden Ergebnissen in Verbindung mit magnetischen Messungen Aufklärung über die Größe der WEISS-HEISENBERGschen Elementarbereiche des Ferromagnetismus zu erhalten, soll hier nur erwähnt werden; an anderer Stelle wird darüber eingehend berichtet[1]).

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN für sein dauerndes Interesse und die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung mit Apparaten zu Dank verpflichtet.

[1]) R. HAUL und TH. SCHOON, Z. Elektrochem., Tagungsheft der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1939, im Druck.

Zur Theorie der Rotationsumwandlungen.

Von

Klaus Schäfer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 39.)

Auf Grund der Vorstellung einer gemeinsamen Orientierung gekoppelter Rotatoren wird eine Theorie der sogenannten Rotationsumwandlungen gegeben, die in manchen Zügen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Theorien von BETHE, WILLIAMS und PEIERLS über die Ordnungszustände in Mischkristallen besitzt, aber insbesondere da, wo es sich um die Abhängigkeit der Energie vom Orientierungsgrad handelt, eine Abweichung aufweist, die daher kommt, daß bei den Rotationsumwandlungen nicht bloß mit den potentiellen Energien gerechnet werden darf, sondern die Quantenzustände und Eigenwerte zu berücksichtigen sind. Die Theorie gestattet ein allgemeines Verständnis einer Reihe eigentümlicher bei den Rotationsumwandlungen zu beobachtender Erscheinungen, z. B. des merkwürdigen Verhaltens des unteren Umwandlungspunktes des schweren Methans, beim Zusatz von leichtem Methan und der vielfach auftretenden thermischen Hysterese.

Einleitung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [1]) wurde der Einfluß eines inneren Feldes auf die Rotation des Wasserstoffes im kondensierten Zustand berechnet. Dabei wurde gezeigt, daß der Symmetriecharakter und die Stärke eines derartigen (durch eine gleichmäßige Orientierung benachbarter Molekeln zustande kommenden) Feldes für die Art und Größe der Störung der Energieeigenwerte von ausschlaggebender Bedeutung sind. Speziell beim Beispiel des Wasserstoffes waren es die beiden tiefsten Energieniveaus, bei denen die Existenz einer Vorzugsrichtung eine beträchtliche Änderung ihrer gegenseitigen Lage herbeiführte [1]).

Dieses Ergebnis ist nun insofern von allgemeinerer Bedeutung, als man durch dasselbe in die Lage versetzt wird, die sogenannten Rotationsumwandlungen in festen Körpern theoretisch besser und vollständiger zu verstehen, als es bisher möglich war.

Kennzeichnend für derartige Umwandlungen ist in erster Linie der Befund, daß die Molwärme in gewissen, ziemlich scharf begrenzten Temperaturgebieten abnorm hohe Werte annimmt. Da-

---

[1]) K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 380.

neben pflegen in den gleichen Temperaturgebieten Gitteränderungen aufzutreten, die teils in einer abnormen Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Gitterabstandes, teils auch in einer Änderung des Gittertyps bestehen. Außer diesen rein thermischen Erscheinungen beobachtet man auch ein anomales Verhalten der Dielektrizitätskonstanten und der Piezoelektrizität beim Überschreiten des Umwandlungsgebietes. Vielfach sind die Rotationsumwandlungen von einer thermischen Hysterese begleitet, d. h. der Verlauf der Molwärme und des Ausdehnungskoeffizienten ist verschieden, je nachdem man von tieferen Temperaturen zu höheren übergeht (aufheizt) oder umgekehrt (abkühlt). Es ist jedoch schwer, eines dieser Merkmale als wirklich charakteristisch für eine Rotationsumwandlung hinzustellen; es fehlt bald das eine oder das andere, so daß sich, wenn man noch eine Einteilung nach der Größe der bei der Umwandlung auftretenden Umwandlungswärmen vornimmt, eine große Mannigfaltigkeit von verschiedenen Möglichkeiten für die bei einer Umwandlung auftretenden Erscheinungen bietet [1]).

Wir wollen im folgenden speziell die thermischen Erscheinungen einer etwas eingehenderen Untersuchung unterziehen, wobei wir freilich darauf verzichten müssen, auf sämtliche bisher experimentell aufgefundenen Einzelheiten näher einzugehen.

I. Das innere Feld und die Umwandlungsenergie.

Wenn wir die thermischen Eigenschaften eines Systems bestimmen wollen, so benötigen wir hierzu die Kenntnis der Zustandssumme; für letztere brauchen wir wieder die möglichen Energieeigenwerte. Bei einer im Sinne der Quantenmechanik strengen Lösung hätte man also zunächst die Energieeigenwerte eines gekoppelten Systems von Rotatoren zu bestimmen. Wegen der vielen Freiheitsgrade ist dies aber nur mit einem unverhältnismäßig hohen Aufwand an Rechnung durchzuführen.

Bedenkt man, daß ein beliebig herausgegriffener innerer Zustand eines aus Rotatoren bestehenden Systems als stetiger Anschluß bzw. als Fortsetzung eines Zustandes von N isolierten Rotatoren betrachtet werden kann, den man erhält, wenn man die Rotatoren allmählich näher zusammentreten läßt, so kann man etwa die Zustandsvariabeln bzw. Quantenzahlen der isolierten Rotatoren zur Charakterisierung

[1]) Vgl. hierzu A. Eucken, Z. Elektrochem. **45** (1939) 126.

des inneren Zustandes des Systems von gekoppelten Rotatoren verwenden. Diese Parameter zählen dann die Freiheitsgrade des Systems ab. Es ist nun die erste Aufgabe, die große Anzahl der Parameter einzuschränken. Wir wollen uns darum zunächst auf den einfachen Fall beschränken, daß die Einzelmolekel nur zweier Rotationszustände fähig sei, und sich also nur in zwei Richtungen einquanteln kann. Da bei den tiefen Temperaturen, bei denen die Rotationsumwandlungen stattfinden, die höheren Zustände praktisch noch nicht angeregt sind, so ist dies keine allzu einschneidende Einschränkung. Wir wollen nun den inneren Zustand des Systems von Rotatoren dadurch charakterisieren, daß wir nur angeben, wieviel Rotatoren sich in dem einen und wieviel sich in dem anderen Zustand befinden. Diese Beschreibung des inneren Zustandes soll noch durch Definition eines Orientierungsgrades vervollständigt werden. Sei N_1 die Zahl der Molekeln in dem einen und N_2 die Zahl derer in dem anderen Quantenzustand, so soll der Orientierungsgrad durch

$$q = \frac{|N_1 - N_2|}{N}$$

festgelegt sein.

Der unorientierte Zustand ($q = 0$) besitzt natürlich die größte a priori Wahrscheinlichkeit. Je größer das System der miteinander gekoppelten Rotatoren, um so schärfer wird der ungeordnete Zustand vor dem anderen ausgezeichnet sein. Die Wahrscheinlichkeit für das Abweichen von dem wahrscheinlichsten Zustand wird durch eine Gausssche Fehlerfunktion gegeben. Die genaue Festlegung der Parameter dieser Gauss-Funktion soll an einer späteren Stelle folgen (S. 134). Der statistisch weniger wahrscheinliche orientierte Zustand besitzt aber sicher eine geringere Energie als der desorientierte, so daß er bei tiefen Temperaturen bevorzugt wird. Eine quantitative Berechnung dieses Sachverhaltes verlangt noch eine Kenntnis der Abhängigkeit der Energie des Systems vom Orientierungsgrad. Da die Charakterisierung des inneren Zustandes des Systems durch den einen Parameter q die Einzelheiten seines inneren Aufbaues verwäscht, kann man sicher nicht von einer scharf definierten funktionalen Abhängigkeit der Energie unseres Systems vom Orientierungsgrad sprechen, aber immerhin wird eine Korrelation zwischen Energie und Orientierung derart bestehen, daß bei einer vorgegebenen Orientierung die Energie mit großer Wahrscheinlichkeit einen bestimmten Wert besitzt. Es genügt diese Korrelation zu verwenden, da sie ja

über die möglichen zu einem bestimmten Orientierungsgrad q gehörigen energetischen Zustände mittelt und es bei einer statistischen Berechnung im wesentlichen auf die Erfassung von Mittelwerten ankommt.

Um also bei der Rechnung eine Unzahl von Parametern zu vermeiden, muß eine Mittelung schon ein wenig früher durchgeführt werden. Diesen Kunstgriff benutzt ja übrigens die DEBYEsche Theorie der starken Elektrolyte gleichfalls an der Stelle, an der der mittlere Radius der Ionenkugeln eingeführt wird.

Bevor wir für die Korrelation zwischen Energie und Orientierung einen mathematischen Ausdruck ableiten, muß noch folgender Punkt klargestellt werden. Die Einquantelung bzw. Einorientierung der Rotatoren bzw. Einzelmolekeln bei tiefen Temperaturen in eine Vorzugsrichtung wird keineswegs im ganzen Kristall gleichmäßig sein, vielmehr wird schließlich in gewissen kleinen Bezirken eine gleichmäßige Einorientierung erfolgt sein, die aber von Bezirk zu Bezirk wechseln wird. Man kann, wenn die verschiedenen Bezirke nicht zu klein sind, dann schon von einer fast idealen Einorientierung sprechen; es ist für unsere Zwecke auch nicht erforderlich, daß die Orientierung eine durchweg gleichmäßige ist. Man erkennt dies auch schon daran, daß die Energie, die im Mittel pro Molekel erforderlich ist, um die Einorientierung bezirksweise zu zerstören, von einer gewissen Bezirksgröße ab nicht mehr merklich zunehmen wird. Da die einzelnen Bezirke beim allmählichen Abkühlen des Kristalls entstehen, ist es plausibel, die Reichweite der Koppelungskräfte zwischen den einzelnen Partikeln als durch die Größe des Bezirks praktisch begrenzt anzusehen. Es bedeutet dies ja nur, daß es für eine Molekel eines bestimmten Bezirks energetisch nur von Bedeutung ist, wie die anderen Molekeln des gleichen Bezirks orientiert sind, während die Orientierung der anderen Bezirke eine untergeordnete Rolle spielt, so daß wir deren Einfluß zunächst außer Acht lassen können.

Dazu kommt noch, daß die einzelnen Bezirke, wenn sie sich einmal bei der Abkühlung des Kristalls gebildet haben, eine außerordentliche Stabilität besitzen, insofern es nämlich nicht möglich ist, eine Umwandlung in dem einen oder anderen Sinne dadurch zu erzwingen, daß man die Substanz etwa mit der ungeordneten Hochtemperaturmodifikation oder der geordneten Tieftemperaturmodifikation impft, wie die diesbezüglichen Versuche von EUCKEN und

GÜTTNER[1]) beweisen. Könnten die Bezirke nämlich wachsen, so sollten die Impfversuche ähnlich wie bei der normalen Kristallisation positiv ausfallen. Wenn man sich vorstellt, wie die einzelnen Partikel in der Grenze zweier verschieden orientierter Bezirke gelagert sind, wird dieser Tatbestand plausibel, denn in der Umgebung einer Randpartikel befinden sich acht bis neun Teilchen, die in der einen und drei bis vier, die in der anderen Richtung orientiert sind[2]), und die Kräfte, die zur Umorientierung einer Molekel gebraucht werden, sind relativ groß (siehe unten); bei einer kristallisierenden Flüssigkeit ist der Sachverhalt insofern ein anderer, als hier die Molekeln der Flüssigkeit sich leicht gegeneinander bewegen lassen, die im Kristallkeim aber nicht, so daß hier der Kristall auf Kosten der Flüssigkeit wachsen kann. Stoßen in einem größeren Kristall zwei Mikrokriställchen aneinander, deren Gitter eine verschiedene Lagerung besitzen, so wird eine derartige Umlagerung der Mikrokristalle, daß ein gemeinsames Gitter entsteht, auch besonders einfach dadurch erzwungen, daß man die Temperatur vorübergehend steigert, ja sogar über den Schmelzpunkt erwärmt. Es kann also hier der eine Kristall auch nicht auf Kosten des anderen in der festen Phase wachsen.

Nehmen wir also die Stabilität der Bezirke — wenn diese sich bei der Abkühlung einmal gebildet haben — als gegeben an, so ist es näherungsweise statthaft, den gesamten Kristall als aus einer großen Anzahl unabhängiger Bestandteile zusammengesetzt zu betrachten, wenn die einzelnen Bezirke nicht zu klein sind, denn dann fallen die Randteile, die den Einfluß der Nachbarbezirke vermitteln, gegenüber dem Innern prozentual nicht mehr stark ins Gewicht. Um den Sachverhalt vorläufig noch weiter zu präzisieren, wollen wir die Bezirke alle als gleich groß ansehen. Der ganze Kristall, der etwa N_L[3]) Teilchen enthalten möge, besteht demnach aus N_L/N Bezirken oder „Makromolekeln", die wiederum N Einzelmolekeln enthalten.

Für die statistische Berechnung der thermischen Eigenschaften des Kristalls genügt es also, das mittlere Verhalten eines derartigen Bezirks als eines Systems gekoppelter Rotatoren zu erfassen. Die Multiplikation der mittleren Energie oder mittleren Wärmekapazität

[1]) A. EUCKEN und W. GÜTTNER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (II) 2 (1936) 167.
[2]) Je nachdem, ob man eine hexagonale oder kubisch flächenzentrierte dichteste Kugelpackung annimmt. [3]) N_L = LOSCHMIDTsche Zahl.

eines Bezirks mit N_L/N führt dann unmittelbar zu den analogen Größen des gesamten Kristalls.

Innerhalb der einzelnen Bezirke kann man nun mit dem Vorhandensein eines inneren Kraftfeldes operieren, welches auf die Drehung einer herausgegriffenen Molekel hemmend einwirkt. Die Symmetriestruktur dieses inneren Feldes hängt aber noch von der Orientierung der Einzelrotatoren ab. Bei völliger Einorientierung in eine gemeinsame Richtung wird das innere Feld eine ausgeprägte Vorzugsrichtung besitzen, beim Vorliegen völliger Desorientierung jedoch nicht, wenn nicht das Gitter eine ausgezeichnete Richtung erkennen läßt. Ist die Orientierung noch teilweise vorhanden, so läßt sich das innere Feld als Superposition eines solchen mit Vorzugsrichtung und eines ohne Vorzugsrichtung darstellen. Nun wird die durch ein Feld mit Vorzugsrichtung bewirkte Störung der niedrigsten Rotationseigenwerte[1]) näherungsweise durch die Beziehung

$$\varDelta E = -a_1 X - b_1 X^2 \tag{1}$$

und ohne Vorzugsrichtung durch

$$\varDelta E = -b_2 Y^2 \tag{1a}$$

gegeben, wo X bzw. Y die in einem reduzierten Maße gemessene Hemmung des inneren Feldes bedeutet[2]). Liegt q zwischen 0 und 1, so wird man näherungsweise mit einem mittleren Hemmungspotential rechnen können:

$$P = q \cdot X_0 + (1-q) Y_0, \tag{2}$$

wo die Symbole Y_0 und X_0 gleichzeitig mit der Größe des Hemmungspotentials auch dessen Symmetriecharakter wiedergeben. Die Aufspaltungsenergie der Energieeigenwerte wird nun teils durch (1), teils durch (1a) bedingt sein, und hier gilt allgemein[3]):

$$\varDelta E = -a_1 X - b_1 X^2 - b_2 Y^2, \tag{1b}$$

wobei jetzt zufolge (2)

$$X = q X_0; \quad Y = (1-q) Y_0 \tag{2a}$$

zu setzen ist. Auf diese Weise resultiert:

$$\left.\begin{aligned} \varDelta E &= -a_1 q X_0 - b_1 q^2 X_0^2 - b_2 (1-q)^2 Y_0^2 \\ &= -b_2 Y_0^2 - (a_1 X_0 - 2 b_2 Y_0^2) q - (b_1 X_0^2 + b_2 Y_0^2) q^2. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

---

[1]) Nur diese interessieren uns hier, da die höheren Rotationszustände im festen Körper noch nicht besetzt sind. [2]) Siehe K. Schäfer, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 380f. und Naturwiss. **26** (1938) 563. [3]) Hierzu vgl. auch die folgende Fußnote.

Normiert man jetzt die Energie so, daß zu $q=1$ und $q=0$ als korrespondierende Energien $E(1)=0$ und $E(0)=\varepsilon_0$ gehört, so kommt:

$$E(q)=\varepsilon_0\left(1-\frac{a_1 X_0-2 b_2 Y_0^2}{\varepsilon_0}\cdot q-\frac{b_1 X_0^2+b_2 Y_0^2}{\varepsilon_0}\cdot q^2\right) \tag{3a}$$

mit der Umwandlungsenergie:

$$\varepsilon_0=a_1 X_0-b_2 Y_0^2+b_1 X_0^2.$$

Man sieht, daß bei geeigneten Werten von a_1, b_2, X_0 und Y_0, das in q lineare Glied in (3a) sogar verschwinden kann, so daß man dann lediglich eine quadratische Abhängigkeit zwischen E und q erhält[1]. Diesen Fall wollen wir als Grenzfall zunächst besonders behandeln und dann zu solchen übergehen, bei denen das lineare Glied mehr in den Vordergrund tritt.

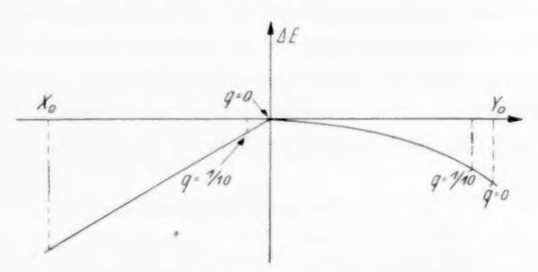


Fig. 1. Zur Veranschaulichung des durch die Gleichungen (1) bis (3a) gegebenen Sachverhaltes.

Fig. 1 soll den durch (1) bis (3a) charakterisierten Tatbestand noch einmal graphisch veranschaulichen. Die Ordinate bedeutet die Energiestörung ΔE, und auf der Abszisse sind nach links und rechts X und Y aufgetragen. Gemäß (1b) sind die ΔE-Werte, die man mit dem nach (2a) bestimmten X- und Y-Werten erhält, zu addieren, in der Figur sind diese X und Y, für $q=0$ und $q=1/10$ eingezeichnet und man erkennt, daß bei großem Y_0 die durch die Änderung von Y mit q bedingte Zunahme von ΔE die durch die Variation von X mit q verursachte Abnahme kompensieren kann, während dies bei kleinem Y_0 nicht der Fall sein kann.

[1] Die Voraussetzung von (3) und (3a) ist, daß man (1) und (1a) einfach addieren darf; dies ist, wenn man die Symmetriestruktur der inneren Kraftfelder durch Kugelfunktionen beschreibt, wegen ihrer Orthogonalität häufig der Fall. Es treten sonst noch Zusatzglieder in (3) von der Form $q(1-q)X_0 Y_0$ auf, die aber an der Tatsache, daß bei geeigneten Werten von X, Y, a_1, b_2 usw. das lineare Glied verschwindet, nichts ändert.

Physikalisch besagt der für die weiteren Betrachtungen sehr wichtige quadratische Ansatz zwischen E und q, daß wesentlich mehr Energie dazu benötigt wird, die vorhandene völlige Ordnung um einen gewissen Betrag Δq zu stören, als wenn schon eine gewisse Unordnung vorhanden ist, den Ordnungsgrad um denselben Betrag Δq zu erniedrigen.

Bei gleichen inneren Feldern sind zwar die Größen a und b dieselben, aber die Größen X_0 und Y_0 sind proportional zum jeweiligen Trägheitsmoment[1]. Diese Tatsache findet ihre einfachste Anwendung bei den Isotopen des Wasserstoffes, die Deuteriumverbindungen besitzen im allgemeinen ein doppelt so großes Trägheitsmoment wie die entsprechenden H-Verbindungen. Gleichung (3a) zeigt direkt, daß wieder bei geeigneten a- und b-Werten der Einfluß des in q linearen Gliedes im Verhältnis zu dem quadratischen durch den bloßen Übergang von X_0 und Y_0 zu $2X_0$ und $2Y_0$ beträchtlich geändert werden kann. Wir werden später noch sehen, wie sich dies auf den Verlauf der Rotationsumwandlung auswirkt.

II. Der Umwandlungspunkt.

Wenn wir jetzt noch die Parameter der Gaussschen Fehlerfunktion angeben, die das statistische Gewicht bzw. die Wahrscheinlichkeit des Abweichens von dem zu $q = 0$ gehörigen wahrscheinlichsten Zustand kennzeichnet, so können wir direkt die Zustandssumme bilden und aus ihr dann die thermischen Eigenschaften sämtlich ableiten. Sei nun die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel je nach Zufall (also unter Ausschaltung energetischer Verhältnisse) sich in die eine Richtung einstellt, gleich p und die, daß sie sich in die andere einordnet, gleich $(1-p)$, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß man bei N Molekeln für die Größe[2] $|N_1 - N_2|$ einen Wert zwischen

$$N \cdot a + t_1 \sqrt{2N(a_1 - a_2)} \leq |N_1 - N_2| \leq N \cdot a + t_2 \sqrt{2N(a_1 - a_2)^2} \qquad (4)$$

($a = p \cdot 1 - (1-p) \cdot 1$ und $a_1 = p \cdot 1^2 + (1-p) \cdot 1^2$, t_1 und t_2 willkürliche Parameter, die das Intervall um den Mittelwert von $N_1 - N_2$ abgrenzen)

erhält, nach dem Theorem vom Grenzwert der Wahrscheinlichkeiten[3] nahezu durch den Ausdruck $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{t_1}^{t_2} e^{-z^2} dz$ gegeben. In unserem Falle

---

[1] Siehe K. Schäfer, loc. cit. [2] Definition von N_1 und N_2 siehe S. 129.

[3] Vgl. etwa Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig 1912. S. 67.

können wir $p = 1/2$ setzen; damit kommt $a = 0$ und $a_1 = 1$, so daß also die Wahrscheinlichkeit für:

$$t_1 \sqrt{\frac{2}{N}} \leq q \leq t_2 \sqrt{\frac{2}{N}} \tag{4a}$$

nahezu

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{t_1}^{t_2} e^{-z^2} dz$$

beträgt. Wenn N sehr groß ist, so dürfen wir q als stetig veränderlich ansehen, so daß es einen Sinn hat, nach dem statistischen Gewicht der zwischen q und $q + dq$ gelegenen Zustände zu fragen.

Für eine Makromolekel gibt es nun 2^N verschiedene Konfigurationen, da jeder einzelnen Molekel in ihr zwei Einstellungen zukommen, folglich gelangt man durch Multiplikation mit 2^N von der Wahrscheinlichkeit zur Häufigkeit bzw. zum statistischen Gewicht $G(q)$ des betreffenden Orientierungszustandes. Es gilt also:

$$G(q)\,dq = 2^N \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{q\sqrt{N/2}}^{(q+dq)\sqrt{N/2}} e^{-z^2} dz = 2^N \sqrt{\frac{2N}{\pi}}\, e^{-q^2 N/2}\, dq. \tag{5}$$

Für die Zustandssumme bzw. das Zustandsintegral der Makromolekeln[1]) gilt jetzt, wenn wir für die Energie vorerst den quadratischen Ansatz wählen und $t\sqrt{2/N} = q$, sowie $\varepsilon_0 = k T_u / 2$ einführen:

$$E_N(q) = N \varepsilon_0 (1 - q^2), \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} Z(T) &= \int_0^1 G(q)\, e^{-E_N(q)/kT} dq = 2^N \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_0^1 e^{-q^2 N/2 - N\varepsilon_0 (1-q^2)/kT} dq \\ &= \frac{2^{N+1}}{\sqrt{\pi}} e^{-N\varepsilon_0/kT} \int_0^{\sqrt{N/2}} e^{-(1 - 2\varepsilon_0/kT) t^2} dt = 2^N e^{-N\varepsilon_0/kT} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{N/2}} e^{-(1 - T_u/T) t^2} dt. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Man erkennt jetzt, daß falls N relativ groß ist, bei Temperaturen $T < T_u$ der in der Nähe der oberen Grenze gelegene Teil des Integrals den größten Beitrag liefert; da $t = \sqrt{N/2}$ den Zustand völliger Orientierung kennzeichnet, wird dieser also bis zu Temperaturen dicht unterhalb T_u praktisch erhalten bleiben, oberhalb T_u

[1]) Die Ersetzung der Zustandssumme durch ein Integral ist näherungsweise statthaft, da für uns nur das Temperaturgebiet in der Nähe von T_u interessiert, wo die Temperaturenergie kT schon größer als die Umwandlungsenergie wird und wo normalerweise die Molwärme bereits beinahe ihren klassischen Grenzwert erreicht hat.

liefert aber der bei $t=0$ gelegene Teil des Integrals den größten Beitrag, so daß hier der Zustand völliger Unordnung vorherrscht.

Wenn wir den bisher zur Lösung des auf S. 128 erwähnten Problems des Systems gekoppelter Rotatoren eingeschlagenen Weg übersehen, so haben wir eine Annäherung von der Seite der isolierten Rotatoren eingeschlagen, indem wir die Energie des Systems das sich stetig an ein solches anschloß, bei dem der $i$te Rotator sich im Quantenzustande i befand, als in erster Linie nur von der Zahl der in den einzelnen Quantenzuständen befindlichen Teilchen abhängig ansahen und nicht von der Orientierung im einzelnen — der Einfachheit halber hatten wir nur mit zwei möglichen Quantenzuständen gerechnet —; der Ansatz läßt sich auch auf kompliziertere Fälle ohne Schwierigkeit übertragen. Den Entartungsgrad eines Energieeigenwertes des Gesamtsystems konnten wir dann statistisch bestimmen. Die Methode besitzt insofern eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen, die nach DEBYE zur Bestimmung des Zustandes eines Systems gekoppelter Oszillatoren (fester Körper) eingeschlagen wird, als die Energie dort auf verschiedene Frequenzen ν verteilt ist, und statistisch bestimmt wird, wieviel Frequenzen in ein gegebenes ν-Intervall hineinfallen (Frequenzspektrum); nur wird hier über ein festes q-Intervall integriert, während bei den Oszillatoren das ν-Intervall, über das integriert wird, durch den Θ-Wert festgelegt ist. Jetzt haben wir aber neben dem Parameter ε_0 bzw. T_u noch die Zahl der möglichen Einstellungen und ihre a priori-Wahrscheinlichkeiten als Parameter verfügbar. Außerdem wird sich zeigen, daß die Gestalt der Energietemperaturkurven insofern noch von N abhängt, als bei größerem N der Übergang von Ordnung zu Unordnung unvermittelter erfolgt.

III. Die Unschärfe des Umwandlungspunktes.

Der beim Überschreiten des Temperaturpunktes T_u erfolgende plötzliche Übergang von der Orientierung zur Desorientierung ist schon durch die Ausführungen am Ende des vorigen Abschnittes qualitativ verständlich geworden; wenn wir jetzt den genauen quantitativen Zusammenhang zwischen Temperatur und Energie aufzeigen wollen, so brauchen wir von Gleichung (7) ausgehend nur

$$E(T) = k T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

zu bilden, wodurch wir zur mittleren Energie der Bezirke gelangen, die nach Multiplikation mit N_L/N die Energie unseres aus 1 Mol

Substanz bestehenden Kristalls liefert. Durch die Substitution $\sqrt{\frac{T-T_u}{T}}\,t = x$ erhalten wir zunächst:

$$\left.\begin{aligned} Z(T) &= 2^N e^{-N\varepsilon_0/kT}\cdot\sqrt{\frac{T}{T-T_u}}\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{\sqrt{N/2\cdot(T-T_u)/T}} e^{-x^2}\,dx \\ &= 2^N e^{-N\varepsilon_0/kT}\cdot\sqrt{\frac{T}{T-T_u}}\,G\left(\sqrt{\frac{N}{2}\cdot\frac{T-T_u}{T}}\right), \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wenn wir die Gausssche Fehlerfunktion

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^x e^{-\zeta^2}\cdot d\zeta = G(x)$$

einführen. Die Ausführung der logarithmischen Differentiation nach T liefert:

$$\frac{Z'}{Z} = +\frac{N\varepsilon_0}{kT^2} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T-T_u}\right) + \frac{1}{2}\,\frac{e^{-N/2\cdot(T-T_u)/T}\cdot\frac{N}{2}\cdot\frac{T_u}{T^2}}{\sqrt{\frac{N}{2}\cdot\frac{T-T_u}{T}}\,\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,G\left(\sqrt{\frac{N}{2}\cdot\frac{T-T_u}{T}}\right)} \tag{9}$$

also

$$E(T) = N\varepsilon_0 + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}\left[\frac{\sqrt{\frac{N}{2}\cdot\frac{T-T_u}{T}}\,e^{-N/2\cdot(T-T_u)/T}\cdot\frac{T_u}{T}}{\frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot G\left(\sqrt{\frac{N}{2}\cdot\frac{T-T_u}{T}}\right)} - 1\right]\frac{kT^2}{T-T_u}. \tag{9a}$$

Diese Beziehung ist aber nur für Temperaturen $T > T_u$ verwendbar. Im Temperaturgebiet $T < T_u$ macht man zweckmäßig die Substitution $\sqrt{\frac{T_u-T}{T}}\cdot t = x$ und erhält:

$$E(T) = N\varepsilon_0 + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\sqrt{\frac{N}{2}\cdot\frac{T_u-T}{T}}\cdot e^{+N/2\cdot(T_u-T)/T}}{G^*\left(\sqrt{\frac{N}{2}\cdot\frac{T_u-T}{T}}\right)}\right]\frac{k\cdot T^2}{T_u-T}, \tag{9b}$$

wo $G^*(x)$ eine Abkürzung für $\int\limits_0^x e^{+\zeta^2}\cdot d\zeta$ darstellt. Für eine numerische Berechnung empfiehlt es sich, die Abkürzungen einzuführen:

$$\frac{N}{2}\,\frac{T-T_u}{T} = \beta \quad \text{für} \quad T > T_u$$

bzw.

$$\frac{N}{2}\,\frac{T_u-T}{T} = \beta^* \quad \text{für} \quad T < T_u. \tag{9c}$$

Man erhält so, wenn man gleich durch Multiplikation mit N_L/N auf 1 Mol umrechnet und die Abkürzung $N_L \varepsilon_0 = E_0$ gebraucht:

$$E_m(T) = E_0 + \frac{1}{2}\frac{RT}{N} + \frac{RT}{4\beta}\left[\frac{\sqrt{\beta}\, e^{-\beta}\left(1 - \frac{2\beta}{N}\right)}{\frac{\sqrt{\pi}}{2}\, G(\sqrt{\beta})} - 1\right] \tag{10}$$

bzw.

$$E_m(T) = E_0 + \frac{1}{2}\frac{RT}{N} + \frac{RT}{4\beta^*}\left[1 - \frac{\sqrt{\beta^*}\, e^{+\beta^*}\left(1 + \frac{2\beta^*}{N}\right)}{G^*\sqrt{\beta^*}}\right].$$

Bevor wir jetzt für einen speziellen Fall die Energieverhältnisse bei der Umwandlung explizit angeben, wollen wir einmal untersuchen, wie sich diese nach (10) im Punkte T_u verhalten. Ist nämlich β so klein, daß man $\int_0^{\sqrt{\beta}} e^{-\zeta^2} d\zeta$ durch $\sqrt{\beta}(1-\beta/3)$ ersetzen kann, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} E_m(T) &= E_0 + \frac{1}{2}\frac{RT}{N} + \frac{RT}{4\beta}\left[\frac{(1-\beta)(1-2\beta/N)}{(1-\beta/3)} - 1\right] \\ &= E_0 + \frac{1}{2}\frac{RT}{N} - \frac{RT}{4\beta}\left(\frac{2\beta}{3} + \frac{2\beta}{N}\right) = E_0 - \frac{1}{3}\cdot\frac{RT}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wenn noch $1/(1-\beta/3) = 1 + \beta/3$ gesetzt wird. Im Punkte T_u bekommt man so unter Beachtung von $E_0 = RT_u/2 : E_m(T_u) = 2/3\, E_0$. Die Molwärme erhält man aber erst, wenn man auch die in β quadratischen Glieder mitführt. Die Rechnung, die der obigen völlig parallel läuft und hier deshalb nicht explizit angeführt zu werden braucht, liefert:

$$C_v(T_u) = \frac{NR}{45}. \tag{12}$$

Mit $N \sim 10^3$ erhält man also im Punkte T_u Molwärmen von etwa 50 cal; da nun z. B. bei der bei 20° erfolgenden Umwandlung des Methans die beobachteten Maximalwerte der Molwärme in dieser Größenordnung liegen[1]), erscheint es zweckmäßig, vorläufig einmal mit $N = 1000$ zu rechnen und für diesen Wert den Verlauf der Energie-Temperaturkurve sowie den der Molwärme zu bestimmen. Ersetzt man in (10) $RT/2$ durch $RT_u/2 \cdot 1 \Big/ \left(1 - \frac{2\beta}{N}\right) = E_0 \cdot \frac{1}{1 - 2\beta/N}$ (bzw. durch $E_0 \cdot \frac{1}{1 + 2\beta^*/N}$), so erkennt man, daß $E_m(T)/E_0$ nur von β (bzw. β^*) abhängt, wenn N vorgegeben ist; da weiter nach (9c)

$$\frac{d\beta}{dT} = \frac{NR}{4E_0}\left(1 - \frac{2\beta}{N}\right)^2,$$

---

[1]) Vgl. z. B.: Bartholomé, Drikos und Eucken, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 371.

folgt durch Differentiation von $E_m(T)$ nach der Temperatur, daß C_v den Proportionalitätsfaktor E_0 nicht mehr enthält, also nur von β abhängt. Die nachstehende Tabelle 1 enthält die vermittels Gleichung (10) bestimmten $E_m(\beta)/E_0$-Werte für $N = 1000$ in dem β-Intervall $-4 \leq \beta \leq +7$ (aus Stetigkeitsgründen ist in Tabelle 1 an Stelle: $\beta^* = +1, +2, +3 \ldots$; $\beta = -1, -2, -3 \ldots$ geschrieben worden); und die zugehörigen Werte von C_v die einfach durch numerische Differentiation der E_m-Werte nach β und Multiplikation mit $d\beta/dT$ erhalten wurden.

Tabelle 1. Energie und Molwärme in der Umgebung von T_u in Abhängigkeit von β.

β	$E_m(\beta)/E_0$	$C_v(\beta)$ cal	β	$E_m(\beta)/E_0$	$C_v(\beta)$ cal
−4	0·296	33·8	+2	0·807	25·6
−3	0·374	44·3	+3	0·850	17·7
−2	0·469	50·1	+4	0·880	12·7
−1	0·571	50·3	+5	0·902	8·9
0	0·667	44·2	+6	0·917	6·7
+1	0·746	34·8	+7	0·929	4·9

Die Tabelle umfaßt nur den relativ kleinen β-Bereich, da wir gleich für oberhalb $\beta = 6$ gelegene Temperaturen ein Grenzgesetz angeben werden, während die Berechnung für $\beta < 4$ infolge des Umstandes, daß in der Literatur betreffs des Integrals $\int_0^{\sqrt{\beta^*}} e^{+\zeta^2} d\zeta$ nur für $\beta^* \leq 4$ tabellarische Zusammenstellungen vorhanden sind, vorläufig auf Schwierigkeiten stößt. Es gelingt aber auch für große β^*-Werte ein Grenzgesetz aufzustellen, auf Grund dessen der Anschluß an $\beta = -4$ durch Interpolation möglich wird, ohne das Integral $\int e^{+\zeta^2} d\zeta$ direkt auszuwerten.

Man sieht, daß das Maximum der Molwärme schon bei einer etwas unterhalb T_u gelegenen Temperatur erreicht wird, was man auch direkt aus der Tatsache entnehmen kann, daß in T_u die Ableitung der Molwärme nach der Temperatur negativ ist, welche man aus Gleichung (10) erhält, indem man in der Entwicklung nach β auch noch die Glieder mit β^3 mitführt und an der Stelle $\beta = 0$ zweimal differenziert. Energetisch gesehen vollziehen sich zwei Drittel der Umwandlung in einem β-Intervall von 10 bis 12 Einheiten, das ist ein Temperaturintervall von $\Delta T \sim 0{\cdot}02\, T_u$. Im Falle des Methans ($T_u = 20°$) erhielt man also hierfür ein Temperaturintervall

von etwa $^1/_2{}^\circ$, was den tatsächlichen Verhältnissen einigermaßen gerecht wird.

Um jetzt die bereits erwähnten Grenzgesetze zu finden, brauchen wir im Falle $T > T_u$ nur zu bedenken, daß man in der in Gleichung (10) auftretenden Klammer das Glied $\frac{\sqrt{\beta}\, e^{-\beta}(1 - 2\beta/N)}{(\sqrt{\pi}/2)\, G(\sqrt{\beta})}$ gegen 1 vernachlässigen kann, so daß, wenn man $RT/2$ durch $\frac{E_0}{1 - 2\beta/N}$ ersetzt, übrig bleibt:

$$E_m(T) = E_0\left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) = E_0 - \frac{T}{T - T_u} \cdot \frac{R\,T_u}{2N} \tag{13}$$

und daraus:

$$C_v(T) = \frac{N \cdot R}{8\beta^2}\left(1 - \frac{2\beta}{N}\right)^2 = \frac{R}{2N}\,\frac{T_u^2}{(T - T)^2} = \frac{E_0}{N} \cdot \frac{T_u}{(T - T_u)^2}. \tag{13a}$$

Im Falle $T < T_u$ ist das die Exponentialfunktion enthaltende Glied in der für dies Temperaturgebiet gültigen Formel (10) größer als 1; eine genügend genaue Abschätzung dieses Gliedes gelingt nur durch Verwendung einer asymptotischen Beziehung für $\int\limits_0^{\sqrt{\beta^*}} e^{+\zeta^2} d\zeta$. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß für große β^*-Werte gilt (S. 161):

$$\int\limits_0^{\sqrt{\beta^*}} e^{+\zeta^2} d\zeta = \frac{e^{\beta^*}}{2\sqrt{\beta^*}}\,\frac{1}{1 - 1/2\beta^*}. \tag{14}$$

Durch Einsetzen in Gleichung (10) kommt:

$$\left.\begin{aligned} E_m(T) &= E_0 + \frac{1}{2}\,\frac{RT}{N} + \frac{RT}{4\beta^*}\left[1 - 2\beta^*\left(1 + \frac{2\beta^*}{N}\right)\left(1 - \frac{1}{2\beta^*}\right)\right] \\ &= \frac{E_0}{\beta^*} = \frac{R\,T_u}{N} \cdot \frac{T}{T_u - T} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und daraus:

$$C_v(T) = \frac{N \cdot R}{4\beta^{*2}}\left(1 + \frac{2\beta^*}{N}\right)^2 = \frac{R}{T}\,\frac{T_u^2}{(T_u - T)^2} = \frac{E_0}{N} \cdot \frac{2\,T_u}{(T_u - T)^2}. \tag{15a}$$

Die Molwärme nimmt also nach beiden Seiten des Umwandlungspunktes T_u mit dem reziproken Quadrat des Temperaturabstandes von T_u ab; dabei besitzt sie unterhalb von T_u den doppelten Wert wie in dem entsprechenden oberhalb von T_u gelegenen Temperaturpunkte. Im Besitze dieser beiden Grenzgesetze dürfte es nicht schwer fallen, die Angaben der Tabelle 1 in der Weise zu vervollständigen, daß der stetige Anschluß an das Temperaturgebiet erreicht wird, in dem (15a) mit genügender Genauigkeit erfüllt ist.

Die bisher abgeleiteten Beziehungen gestatten bereits, den unsymmetrischen Verlauf der Molwärme auf beiden Seiten der Um-

wandlungstemperatur zu verstehen und geben auch den gesamten Verlauf der ($C_v - T$)-Kurve wieder. Bei unserer Berechnung ist allerdings die Ausdehnung des Kristalls, die im Umwandlungsgebiet auftritt, wenn man bei konstantem Druck arbeitet, nicht berücksichtigt worden. Da es sich bei unserer ganzen Betrachtung mehr um die während des Prozesses Orientierung $\rightleftarrows$ Desorientierung auftretenden calorischen Effekte handelt, darf man den allgemeinen Verlauf der Umwandlung, wie wir ihn hier gefunden haben, auch auf den Fall übertragen, daß eine Ausdehnung stattfindet, an Stelle der Umwandlungsenergie hat man dann die Umwandlungsenthalpie zu verwenden.

So zeigen z. B. die Angaben der Tabelle 1, daß ein „Maximalwert" der Molwärme von fast 50 cal innerhalb eines Intervalls von drei β-Einheiten beibehalten wird; gilt $T_u = 22°$ K, so entspricht dies einem Temperaturintervall von etwas mehr als $^1/_{10}°$. Für die bei 22° K erfolgende Umwandlung des CD_4 ist nun innerhalb eines Intervalls $\Delta T = 0°$, 109 ein Maximalwert der Molwärme von etwa 63° gemessen worden[1]) (hierin ist natürlich neben der Umwandlungswärme noch die Gitterwärme und die Differenz $C_p - C_v$ enthalten). Der Wert $N = 1000$ ist also speziell den Verhältnissen beim Methan gut angepaßt; da die Umwandlungen bei anderen Substanzen ein ähnliches Bild liefern, kann man vorläufig schon sagen, daß die Bezirke bei den Substanzen, die bei tiefen Temperaturen Rotationsumwandlungen aufweisen, wenigstens von dieser Größenordnung sind.

Es ist bemerkenswert, daß in letzter Zeit von Winkel, Haul und Beischer[2]) gewisse Elementarbezirke oder Makromolekeln, die eine gemeinsame Ausrichtung aufwiesen, direkt in Aerosolen beobachtet werden konnten, die in die obige Größenordnung hineinfielen und etwa 1000 Atome enthielten; allerdings handelte es sich dabei um ferromagnetische Stoffe und um höhere Temperaturen als bei den Rotationsumwandlungen.

Es mag hier übrigens darauf hingewiesen werden, daß die calorischen Effekte in der Umgebung des Curie-Punktes der ferromagnetischen Stoffe Eisen, Nickel sich durchaus ähnlich verhalten wie bei den Rotationsumwandlungen, daß sie sich also durch die gleichen mathematischen Beziehungen darstellen lassen.

---

[1]) Bartholomé, Drikos und Eucken, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 371.

[2]) Winkel, Haul und Beischer. Z. Elektrochem. **44** (1938) 823; Naturwiss. **25** (1937) 420.

IV. Die Umwandlung bei nicht rein quadratischem Zusammenhang zwischen Energie und Orientierungsgrad.

Der Fall der rein quadratischen Abhängigkeit der Energie vom Ordnungsgrad ist im vorigen Abschnitt, soweit es sich wenigstens um die reversiblen calorischen Eigenschaften handelte, genügend behandelt; bevor wir zur Besprechung der irreversiblen Erscheinungen übergehen, müssen wir aber noch untersuchen, wie die Umwandlung sich vollzieht, wenn in Gleichung (3a) das in q lineare Glied gegenüber dem quadratischen schon stärker ins Gewicht fällt.

Setzen wir also an Stelle von Gleichung (6) jetzt

$$E(q) = E_0(1 - aq - bq^2) \tag{16}$$

mit $a + b = 1$, so erhalten wir jetzt analog zu Gleichung (7):

$$\left.\begin{aligned} Z(T) &= 2^N \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_0^1 e^{-q^2(N/2) - N\varepsilon_0/kT(1 - aq - bq^2)}\, dq \\ &= 2^N e^{-N\varepsilon_0/kT} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{N/2}} e^{-(1 - T_u/T)t^2 + T_u/T \cdot a/b\,(\sqrt{N/2})\,t}\, dt, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

wenn man noch $t\sqrt{2/N} = q$ und $b\varepsilon_0 = kT_u/2$ einführt.

Mit den weiteren Abkürzungen $\frac{a}{2b} = \gamma$ und $\beta = \frac{N}{2}\frac{T - T_u}{T}$ kommt:

$$Z(T) = 2^N e^{-N\varepsilon_0/kT} \cdot e^{\gamma^2\beta(N/2b - 1)^2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{N}{2\beta}} \int_{-\gamma\sqrt{\beta}(N/2\beta - 1)}^{\sqrt{\beta}[1 - \gamma(N/2\beta - 1)]} e^{-x^2}\, dx. \tag{17a}$$

Bildet man jetzt die logarithmische Ableitung nach der Temperatur dadurch, daß man zuerst nach β differenziert und mit $d\beta/dT$ multipliziert, so erhält man nach weiterer Multiplikation mit RT^2/N für die Energie eines Mols:

$$\left.\begin{aligned} E_m(T) &= E_0 + bE_0\gamma^2\left(1 - \frac{N^2}{4\beta^2}\right) - \frac{bE_0}{2\beta} \\ &+ bE_0 \left\{\frac{1}{2\sqrt{\beta}} e^{-\beta[1 + \gamma(1 - N/2\beta)]^2} \cdot \left[1 + \gamma + \frac{N\gamma}{2\beta}\right] - \frac{1}{2\sqrt{\beta}} e^{-\beta[\gamma(1 - N/2\beta)]^2}\right. \\ &\left. \cdot \left[\gamma + \frac{N\gamma}{2\beta}\right]\right\} : \left\{\int_{\gamma\sqrt{\beta}(1 - N/2\beta)}^{\sqrt{\beta}[1 + \gamma(1 - N/2\beta)]} e^{-x^2}\, dx\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Gleichung (18) ist wiederum direkt nur für Temperaturen $T > T_u$ verwendbar; für die unterhalb T_u gelegenen Temperaturen benutzen wir

an Stelle von β wieder die Abkürzung $\frac{N}{2}\cdot\frac{T_u - T}{T} = \beta^*$ und gelangen zu der analogen Beziehung:

$$\left.\begin{aligned} E_m(T) = E_0 + bE_0\gamma^2\left(1 - \frac{N^2}{4\beta^{*2}}\right) + \frac{bE_0}{2\beta^*} \\ - bE_0\left\{\frac{1}{2\sqrt{\beta^*}}\, e^{+\beta^*[1+\gamma(1+N/2\beta^*)]^2}\cdot\left[1+\gamma-\frac{N\gamma}{2\beta^*}\right] - \frac{1}{2\sqrt{\beta^*}}\, e^{+\beta^*[\gamma(1+N/2\beta^*)]^2} \right. \\ \left.\cdot\left[\gamma - \frac{N\gamma}{2\beta^*}\right]\right\} : \left\{\int_{\gamma\sqrt{\beta^*}(1+N/2\beta^*)}^{\sqrt{\beta^*}[1+\gamma(1+N/2\beta^*)]} e^{-x^2}\,dx\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (18a)$$

Man erkennt schon aus Gleichung (17), daß die Umwandlung sich jetzt nicht in solch kleinem Temperaturintervall vollzieht, da für Temperaturen oberhalb T_u das Maximum des Exponenten der e-Funktion unter dem Integral bei merklichen positiven t-Werten gelegen ist, so daß die diesem t gemäß $t\sqrt{2/N} = q$ korrespondierenden Orientierungszustände den größten Beitrag zum Zustandsintegral liefern, die Orientierung also nicht so schnell zerstört wird. Die folgende Tabelle 2 zeigt, wie sich die Umwandlung vollzieht, wenn $a = 1/6$ und $b = 5/6$, also $\gamma = 1/10$ gesetzt wird:

Tabelle 2.

Energie und Molwärme im Umwandlungsgebiet gemäß Gleichung (18). $\gamma = 1/10$; $N = 1000$.

β	$E_m(\beta)/E_0$	$C_v(\beta)$ cal	β	$E_m(\beta)/E_0$	$C_v(\beta)$ cal
1	0·0167	—	56	0·3414	$10{\cdot}0_5$
36	0·0684	2·6	60	0·4236	$8{\cdot}8_4$
40	0·0913	$3{\cdot}4_6$	64	0·4932	$7{\cdot}2_3$
44	0·1267	$5{\cdot}5_3$	68	0·5516	$5{\cdot}9_4$
48	0·1817	$7{\cdot}9_7$	72	0·6007	$4{\cdot}9_2$
52	0·2562	$9{\cdot}7_9$	76	0·6422	4·1

Die Molwärme ist wieder durch numerische Differentiation und Multiplikation mit $\frac{d\beta}{dT} = \frac{NR}{4bE_0}\left(1 - \frac{2\beta}{N}\right)^2$ berechnet, sie hängt gleichfalls nur von β ab, wenn N vorgegeben ist. Man sieht, daß die Molwärmen im eigentlichen Umwandlungsgebiet bereits beträchtlich kleiner sind als im vorigen Falle, obwohl das in q lineare Glied immer noch einen wesentlich kleineren Koeffizienten besitzt als das quadratische. Der „Umwandlungspunkt“ liegt hier auch um 10 bis 12% höher als die Temperatur T_u; hieraus darf man jedoch noch nicht schließen, daß bei sonst gleichen Verhältnissen, also bei gleicher Umwandlungswärme, der Umwandlungspunkt im Falle $\gamma = 1/10$ höher

läge als bei $\gamma=0$, denn es gilt ja $T_u = \frac{2b\cdot E_0}{R} = \frac{10\cdot E_0}{6R}$. Der eigentliche Umwandlungspunkt T'_u liegt also jetzt bei

$$T'_u \approx 1{\cdot}12 \cdot T_u = \frac{11{\cdot}2}{6R}\cdot E, \tag{19}$$

im vorigen Falle aber bei

$$T'_u = T_u = \frac{2}{R}\cdot E_0 .$$

Das Maximum der Molwärme verschiebt sich also nach tieferen Temperaturen, wenn γ wächst. Die Angaben der Tabelle 2 sind nur soweit gemacht, als man zur Berechnung der Energie die Glieder in (18), die die Exponentialfunktion enthalten, wirklich benötigt, oberhalb von $\beta=70$ erhält man aus (18) für die Energie das Grenzgesetz:

$$\left.\begin{aligned} E_m(T) &= E_0' + bE_0\gamma^2 - \frac{bE_0}{2\beta} - bE_0\frac{\gamma^2 N}{4\beta^2} \\ &= E_0 + bE_0\gamma^2 - \frac{bE_0 T}{N(T-T_u)} - bE_0\gamma^2\frac{T^2}{N(T-T_u)^2} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

und für die Molwärme:

$$C_v(T) = \frac{N\cdot R}{8\beta^2}\left(1-\frac{2\beta}{N}\right)^2\cdot\left(\gamma^2\frac{N^2}{\beta}+1\right) = \frac{RT_u^2 T\gamma^2}{(T-T_u)^3} + \frac{RT_u^2}{2N(T-T_u)^2}. \tag{20a}$$

Man sieht übrigens, daß (20) nicht bis zu beliebig hohen Temperaturen gültig bleiben kann, da nach (20) für $T\to\infty$ nicht $E_m(T)\to E_0$ strebt, dies liegt daran, daß bei sehr hohen β-Werten die Exponentialglieder prozentual wieder stärker ins Gewicht fallen, so daß diese sich gegen die anderen in der Grenze gerade kompensieren, da aber bei diesen Temperaturen die Molwärme bereits sehr klein geworden ist, erübrigt es sich, hier auf diesen Verlauf der Energie-Temperaturkurve näher einzugehen.

Die beiden Tabellen 1 und 2 zeigen bereits, wie stark der Charakter der Umwandlung durch ein relativ kleines in q lineares Glied in Gleichung (3a) beeinflußt wird. Die folgende Tabelle 3 zeigt nun, daß die Umwandlung ihre Schärfe behält, wenn man das Vorzeichen des linearen Gliedes ändert, also mit negativen γ-Werten rechnet, dann wird zwar in der Beziehung zwischen E und q das Maximum von E in Abhängigkeit von q erst bei positiven q-Werten angenommen und nicht im Punkte $q=0$. Hierauf kommt es aber nicht so sehr an, wie auf die Tatsache, daß jetzt die Einmüdung der $(E-q)$-Kurve bei $q=1$ noch steiler erfolgt als im rein quadratischen Falle. Es bildet also die quadratische $(E-q)$-Abhängigkeit etwa die

Grenze, an der sich die scharfen Umwandlungen von den unscharfen trennen. Tabelle 3 ist ebenso wie Tabelle 2 angelegt, nur daß an Stelle $\gamma = +1/10$ der Wert $\gamma = -1/10$ genommen wurde.

Tabelle 3.

Energie und Molwärme im Umwandlungsgebiet gemäß Gleichung (18a). $\gamma = -1/10$; $N = 1000$.

β^*	$E_m(\beta^*)/E_0$	$C_v(\beta^*)$ cal	β^*	$E_m(\beta^*)/E_0$	$C_v(\beta^*)$ cal
130	0·0356	9·4	123	0·8331	68·5
129	0·0576	19·4	122	0·9171	37·8
128	0·1021	38·7	121	0·9614	18·7
127	0·1865	69·5	120	0·9831	8·9
126	0·3256	104	119	0·9933	4·1
125	0·5100	119	118	0·9980	1·9
124	0·6942	103	117	1·0002	0·9

Energetisch gesehen vollziehen sich 90 % der Umwandlungen in einem β-Intervall von 10 bis 11 Einheiten, also innerhalb von etwa 2 % der Temperatur des Umwandlungspunktes. Das Maximum der Molwärme liegt bei $\beta = 125$; wegen $T_u = 2\,b\,E_0/R$ und da jetzt bei $\gamma = -1/10$ für b der Wert $5/4$ zu setzen ist, kommt analog zu Gleichung (19):

$$T'_u = \frac{1000}{1250} \cdot T_u = \frac{1000}{1250} \cdot \frac{5}{4} \cdot \frac{2\,E_0}{R} = \frac{2\,E_0}{R}. \tag{19a}$$

Die eigentliche Umwandlungstemperatur T'_u steht also wie beim rein quadratischen Falle mit der Umwandlungsenergie E_0 im Verhältnis $R\,T'_u/2 = E_0$. Der quadratische Fall bildet also auch bezüglich der Umwandlungstemperatur eine Grenze insofern, als auf der einen Seite ($\gamma < 0$) die Umwandlungstemperatur der hier relativ scharfen Umwandlung sich bei gleicher Umwandlungsenergie nicht ändert, während auf der anderen Seite ($\gamma > 0$) die Umwandlungstemperatur der hier unscharfen Umwandlung sich bei gleicher Umwandlungsenergie nach tieferen Temperaturen verschiebt.

Es interessiert vielleicht noch, wie sich bei völlig linearem Zusammenhang zwischen $E(q)$ und q die Umwandlung vollzieht. Das Integral in Gleichung (17) nimmt dann, wenn man jetzt die belanglosen von T unabhängigen Funktionen fortläßt, mit $k\,T_u/2 = \varepsilon_0$ die Gestalt an:

$$e^{-N\varepsilon_0/kT} \int_0^1 e^{-(N/2)\,q^2 + (N/2)\,(T_u/T)\,q}\, dq.$$

Für die Energie erhält man dann nach ganz analoger Rechnung:

$$E_m(T) = E_0\left(1 - \frac{T_u}{2\,T}\right) + \frac{E_0}{\sqrt{2\,N}}\,\frac{e^{-N/2\,(1-T_u/2\,T)^2} - e^{-N/2\,(T_u/2\,T)^2}}{\int\limits_{-\sqrt{N/2}\,T_u/2\,T}^{+\sqrt{N/2}\,(1-T_u/2\,T)} e^{-x^2}\,dx}. \qquad (21)$$

Tabelle 4 zeigt nach (21) den Verlauf der Umwandlung:

Tabelle 4. Energie und Molwärme im Umwandlungsgebiet bei linearer Abhängigkeit der Energie vom Orientierungsgrad; $N = 1000$.

T/T_u	E/E_0	C_v cal	T/T_u	E/E_0	C_v cal
0·49	$0·0190_7$	0·5	0·55	$0·0911_1$	1·60
0·50	$0·0252_4$	0·74	0·60	$0·1666_7$	1·38
0·51	$0·0339_4$	0·99	0·70	$0·2857_1$	1·01
0·52	$0·0452_5$	1·27	0·80	$0·3750_0$	0·77
0·53	$0·0592_4$	1·49	0·90	$0·4444_4$	0·61
0·54	$0·0748_9$	1·60	1·00	$0·5000_0$	0·50

Die Molwärme wurde durch numerische Differentiation bestimmt. Als unabhängige Variable tritt jetzt T/T_u auf, da diese Größe direkt in Gleichung (21) vorkommt. Das Grenzgesetz für höhere Temperaturen lautet:

$$\left.\begin{aligned} E_m(T) &= E_0\left(1 - \frac{T_u}{2\,T}\right); \\ C_v(T) &= \frac{R}{4}\left(\frac{T_u}{T}\right)^2. \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

Ein Umwandlungspunkt mit extremen Werten der Molwärme existiert jetzt überhaupt nicht mehr, und die Gestalt der (E_m-T)-Kurve wird durch den Wert von N kaum mehr beeinflußt, was äußerlich bereits dadurch zum Ausdruck kommt, daß N im Grenzgesetz (22) gar nicht mehr explizit auftritt. Das Maximum der Molwärme befindet sich bereits in der Nähe von $T_u/2$, liegt also bei gleicher Umwandlungsenergie wesentlich tiefer als im ersten Falle bei rein quadratischer Abhängigkeit zwischen $E(q)$ und q.

Man kann nun bei einer eine Umwandlung aufweisenden Substanz dadurch weitgehend kontinuierlich von dem quadratischen Fall zu dem linearen fortschreiten, daß man zu Mischungen mit Fremdmolekeln übergeht. Am aufschlußreichsten sind hier die Untersuchungen am leichten und schweren Methan und den Mischungen der beiden Isotopen[1]), wo dieser Übergang besonders deutlich hervortritt. Bei den beiden Methanisotopen ist die Tatsache besonders

[1]) Siehe Bartholomé, Drikos und Eucken, loc. cit.

auffällig, daß das schwere Methan zwei Umwandlungen zeigt, eine bei 28° und eine bei 22°, während das leichte Methan nur einen Umwandlungspunkt bei 20° besitzt. Mischt man die Isotope, so erhält man eine stetige mit dem Prozentgehalt an CH_4 lineare in den einen Umwandlungspunkt des CH_4 einmündende Verschiebung des oberen Umwandlungspunktes des CD_4. Der Umwandlungspunkt behält aber über die ganze Mischungsreihe hin seine Schärfe[2]). Beim unteren Umwandlungspunkt des CD_4 findet man zunächst das gleiche Verhalten, lineares Absinken des scharfen Umwandlungspunktes mit steigendem CH_4-Zusatz; von einer bestimmten Stelle ab wird die Umwandlung immer unschärfer und die Temperatur des Umwandlungspunktes beginnt gleichzeitig stärker als linear mit dem CH_4-Zusatz abzusinken. Mit weiterer Zunahme des CH_4-Prozentgehaltes verflacht sich die Umwandlung immer mehr, bis von ihr calorimetrisch nichts mehr zu bemerken ist. Daß aber molekularkinetisch gesehen selbst beim reinen CH_4 eine entsprechende Umwandlung stattfindet, erkennt man daran, daß beim leichten Methan ebenso wie beim schweren die statistisch berechnete mit der theoretisch gemessenen Normalentropie übereinstimmt.

Im Rahmen dieser Theorie ist dies Verhalten durchaus verständlich; der Übergang vom leichten zum schweren Methan bedingt, wie schon auf S. 134 hervorgehoben wurde, wegen der bloßen Verdoppelung des Trägheitsmoments in Gleichung (3a) den Übergang von X_0 und Y_0 zu $2\,X_0$ und $2\,Y_0$ und damit eine Verschiebung der $(E-q)$-Abhängigkeit vom linearen ins quadratische und hyperquadratische Gebiet hinein. Da die Wärmetönung der Umwandlung der Mischungen linear mit dem Prozentgehalt an CH_4 abnimmt, so wird klar, daß entsprechend (19) und (19a) die Temperatur des Umwandlungspunktes vom CD_4 zum CH_4 linear mit dem CH_4-Gehalt abnimmt, solange man in der $(E-q)$-Abhängigkeit noch nicht unter den quadratischen Grenzfall abgesunken ist, daß aber in dem Augenblick, in dem dies stattfindet, die Umwandlungstemperatur stärker abfällt und nach S. 143 die Umwandlung unscharf wird und schließlich calorisch nicht mehr zu bemerken ist. Beim unteren Umwandlungspunkt des CD_4 ist dies gerade der Fall, beim oberen befindet man sich jedoch schon soweit jenseits des quadratischen Grenz-

[2]) Dies bildet einen deutlichen Hinweis dafür, daß die Umwandlung nicht durch das Verhalten einer Molekel, sondern durch das eines größeren Verbandes von Molekeln, eines Bezirks, bedingt wird.

falles, daß durch die Verkleinerung des Trägheitsmoments der Übergang ins lineare Gebiet nicht erzwungen wird[1]); der obere Umwandlungspunkt behält darum auch seine Schärfe.

Bei Mischungen mit Fremdatomen, z. B. Edelgasen, die das innere Kristallfeld wesentlich beeinflussen, liegen die Verhältnisse bereits komplizierter, da man hier auch mit der Möglichkeit rechnen muß, daß durch die bloße Anwesenheit der Fremdatome die Größe der Makromolekeln stark herabgesetzt wird. Dazu kommt, daß die indifferenten Fremdatome den Übergang vom quadratischen zum linearen Zusammenhang zwischen $E(q)$ und q begünstigen, denn der quadratische Zusammenhang besagt physikalisch, daß es, solange q nahezu noch gleich 1 ist, energetisch wesentlich schwieriger fällt, eine bestimmte Herabsetzung Δq des Orientierungsgrades zu bewirken, als wenn bereits eine starke Desorientierung vorliegt. Besitzt nun jedes Molekel eines oder mehrere der Fremdatome, für die es keine ausgezeichnete Richtung gibt (Edelgase) zu Nachbarn, so wird offenbar der energetische Unterschied in der Herabsetzung des Orientierungsgrades nicht so stark mit q variieren wie beim gänzlichen Fehlen von indifferenten Fremdatomen. Der Umwandlungspunkt wird sich infolgedessen [Gleichung (19)] beim Zusatz von Edelgasen stark nach tieferen Temperaturen verschieben[2]), und die Umwandlung wird sich immer mehr kontinuierlich in einem größeren Temperaturintervall vollziehen und schließlich an Hand der Messungen der Molwärme gar nicht mehr direkt als solche bemerkt werden.

In dieser Beziehung ist gleichfalls das Methan in Mischung mit Krypton von Eucken und Veith[3]) im genauesten untersucht worden, wobei als charakteristische Merkmale die oben erwähnte Verlagerung des Umwandlungspunktes nach tieferen Temperaturen und das Verschwinden der Schärfe der Umwandlung mit steigendem Edelgaszusatz besonders hervortreten. Der Einfluß des Zusatzgases war sogar so stark, daß bei einer zu 30% aus Kr bestehenden Mischung

[1]) Die a- und b-Werte der Gleichung (3a) ließen sich prinzipiell in der beim Wasserstoff (Schäfer, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 380) angegebenen Weise durchführen, womit bei Kenntnis der inneren Kristallkräfte auch die Frage nach der Gestalt der $(E-q)$-Kurve in jedem einzelnen Falle zu entscheiden wäre. Diese spezielle Berechnung beim Methan würde den Rahmen der hier gegebenen allgemeinen Überlegungen überschreiten. [2]) Es kommt noch hinzu, daß die Umwandlungswärme durch Zusatz von Edelgasen herabgesetzt und dadurch gleichzeitig T_u beeinflußt wird. [3]) Eucken und Veith, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 275.

n einer Umwandlung im Verlauf der Temperaturabhängigkeit der olwärme bereits nichts mehr zu bemerken war.

Wünscht man den in den Tabellen 1 bis 4 gekennzeichneten chverhalt, nämlich die Empfindlichkeit der Art der Umwandlung n der Gestalt der $(E-q)$-Kurve qualitativ oder anschaulich zu ver- ehen, so mag man sich vorstellen, daß während der Umwandlung vei Kräfte in Konkurrenz treten, eine statistische Kraft, die

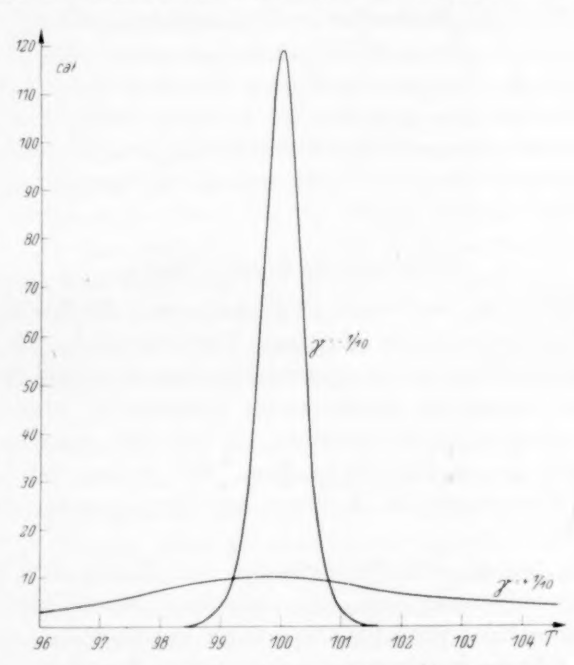


Fig. 2. Molwärme im Umwandlungsgebiet nach Tabelle 2 und 3.

bestrebt ist, den Zustand völliger Desorientierung zu erzeugen und die mit der Bezirksgröße stark anwächst, und eine energetische Kraft, die den Zustand der Orientierung erzeugen will und die durch den Differentialquotienten $-dE(q)/dq$ der $(E-q)$-Kurve repräsentiert wird. Die Temperaturerhöhung bedingt eine Lockerung der energetischen Kraft. Bei einer gewissen Temperatur beginnt dann die statistische Kraft den Zustand des Bezirks merklich in der Richtung auf $q=0$ hin zu verschieben; da mit dieser Verschiebung im quadratischen Falle $-dE(q)/dq$ stark abnimmt, im linearen aber konstant bleibt, wird plausibel, daß im ersteren Falle die Bewegung des inneren

Zustandes des Bezirks auf $q=0$ hin beschleunigt erfolgt, im letzteren Falle aber nicht. Die Umwandlung vollzieht sich also einmal in einem Temperaturpunkt und im zweiten Falle in einem größeren Gebiet. Die genauen quantitativen Verhältnisse kann man natürlich nur durch eine eingehende Berechnung, wie sie oben angegeben ist, finden.

Fig. 2 mag zum Schluß noch einmal den starken Einfluß des quadratischen Gliedes in Gleichung (3a) verdeutlichen. Es sind nach Tabelle 2 und 3 die Molwärme im Umwandlungsgebiet für die Fälle $\gamma = +1/10$, $\gamma = -1/10$ und $N = 1000$ angegeben. Die Temperatur ist in Teilen der Temperatur T_u'' des Umwandlungspunktes (Maximum der Molwärme) angegeben, T_u'' ist dabei willkürlich gleich 100 gesetzt worden. Die auffällige Verbreiterung der Umwandlung beim Übergang $\gamma = -1/10$ zu $\gamma = +1/10$ springt bei Betrachtung der Figur ganz besonders in die Augen.

V. Kinetische Erscheinungen.

Bei vielen Umwandlungen beobachtet man die Erscheinung der *thermischen Hysterese*, die darin besteht, daß bei zunehmender Temperatur der Umwandlungspunkt bei einer etwas höheren Temperatur gelegen ist als bei abnehmender Temperatur. Man erhält also zwei $(E_m - T)$-Kurven, je nachdem, ob man bei zunehmender oder abnehmender Temperatur beobachtet. Wir wollen nun sehen, wie man diese Erscheinung im Rahmen der oben ausgeführten Theorie verstehen kann.

Bislang hatten wir die Stabilität und Größe der Bezirke — also letzten Endes die Zahl N — als durch das Experiment vorgegeben angesehen; jetzt bleibt noch zu untersuchen, wie es überhaupt zur Bildung bestimmter ausgerichteter Bezirke kommt. Hier ist zunächst zu bemerken, daß wesentlich unterhalb des Umwandlungspunktes, wenn sich eine fast totale Ordnung eingestellt hat, die einzelnen Bezirke scharf gegeneinander abgegrenzt sind und es prinzipiell möglich ist, anzugeben, welche Einzelmoleküle zu dem einen und welche zum anderen Bezirk gehören. Hat sich oberhalb des Umwandlungspunktes eine fast völlige Desorientierung herausgebildet, so kann man nicht mehr von bestimmten Makromolekeln reden, da sich die Grenzen gänzlich verwischt haben[1]). Beim all-

[1]) Im Umwandlungsgebiet sind die Makromolekeln noch deutlich zu erkennen, so haben sich z. B. nach Tabelle 1 in dem Punkte, in dem C_v seinen größten Wert erreicht, erst 15% der Molekeln in die andere Richtung eingestellt.

mählichen Abkühlen über den Umwandlungspunkt hinweg muß also die Abgrenzung der Bezirke erfolgen.

Die Entstehung eines Bezirkes hat man sich so vorzustellen, daß eine gewisse Zahl von Einzelmolekeln sich zufällig in die gleiche Richtung einstellt. Energetisch gesehen ist dieser Prozeß begünstigt, statistisch stellt er aber einen äußerst unwahrscheinlichen Vorgang dar. Wenig oberhalb der Umwandlungstemperatur ist bei großen Bezirken die Desorientierung fast vollständig, so daß bei kleinen Temperaturänderungen keine starke Änderung des Orientierungsgrades notwendig wird; man kann dann erwarten, daß die Umwandlung beim Abkühlen zunächst ebenso erfolgt wie beim Erwärmen, da sich praktisch kaum irgendwelche Molekeln auszurichten haben. Man kann somit sagen, daß dort die Einstellung des Orientierungs-Desorientierungsgleichgewichtes ebenso vor sich geht wie bei großen Bezirken. In unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes wird dies anders, weil sich jetzt der Orientierungsgrad der großen Bezirke stark mit der Temperatur ändert, es sollten sich also jetzt sehr viele Molekeln in eine gemeinsame Richtung einstellen. Dieser unwahrscheinliche Prozeß findet dann nicht statt, sondern die Molekeln werden sich in kleineren Verbänden ausrichten, denn kleinere Bezirke erfordern bei der gleichen Temperaturänderung wegen der kleineren Molwärme im Umwandlungsgebiet eine geringere Änderung des Orientierungsgrades, dabei braucht die Einorientierung in den einzelnen Verbänden nicht gleichzeitig zu erfolgen.

Nun ist aber noch auf folgenden Punkt zu achten: Die Temperatur T_u hängt von der Umwandlungswärme ab. Bisher hatten wir die Einwirkung der Nachbarbezirke auf den gerade betrachteten vernachlässigt. Wegen der im Verhältnis zum Inhalt größeren Oberfläche eines kleineren Bezirkes wird die Einwirkung der anders orientierten Nachbarn auf einen kleineren Bezirk prozentual größer sein als bei einem großen Bezirk. Die Einwirkung besteht im wesentlichen in einer energetischen Auflockerung der Koppelung innerhalb des kleineren Bezirks, was man formal durch eine Verringerung der Umwandlungsenergie der kleineren Bezirke beschreiben kann. Mit der geringeren Umwandlungsenergie sinkt aber gleichzeitig die Umwandlungstemperatur. Man kann also sagen, daß T_u noch von N abhängt; da unsere frühere Annahme einer homogenen Bezirksgröße sicher nicht streng erfüllt ist, so sieht man, daß eine vorliegende Inhomogenität den „Umwandlungspunkt" unschärfer macht. Die

Inhomogenität ist damit auch eine weitere Ursache dafür, daß die Molwärme kurz unterhalb ihres Maximums höhere Werte annimmt als im entsprechenden Temperaturpunkt oberhalb T_u''.

Weil bei der Abkühlung die Einstellung der Orientierung in kleineren Verbänden erfolgt und die Umwandlungstemperatur kleiner Bezirke niedriger liegt als die größerer Bezirke, wird verständlich, daß beim Abkühlen die Umwandlung bei einer etwas niedrigeren Temperatur erfolgt als beim Erwärmen. Die benachbarten kleineren Bezirke, die jetzt beim Abkühlen zeitlich nacheinander entstanden sind, aber zufällig die gleiche Orientierung erhalten haben, rücken dann beim weiteren Abkühlen zu einem größeren Bezirk zusammen. Beim späteren Erwärmen fungiert dann dieser größere Bezirk wieder als eine Einheit, die ihre Umwandlung bei der höheren Temperatur besitzt.

Bevor diese mehr qualitativen Überlegungen eine rechnerische Bestätigung erhalten, mag noch auf den Vergleich mit Keimbildungserscheinungen hingewiesen werden. Bei der Bildung von Flüssigkeiten und Kristallen aus übersättigten Dämpfen spielen die Flüssigkeitskeime bzw. Kristallkeime ein ausschlaggebende Rolle[1]. Diese besitzen die Eigenschaft, von einer gewissen Größe ab durch sukzessive Anlagerung weiterer Dampfmoleküle zu wachsen. Unsere kleinen Bezirke, die beim Abkühlen entstehen, lassen sich gleichfalls als Orientierungskeime ansprechen. Diese besitzen aber nicht die Eigenschaft des stetigen Wachstums. Der Prozeß der Orientierung läuft nur über Keime. Die kleinen Keime als ganzes können sich dann gewissermaßen zu größeren zusammenlagern.

Um den oben beschriebenen Sachverhalt zu erfassen, fragen wir zunächst danach, wie wahrscheinlich es ist, daß sich in einem Bezirk der Größe N, in dem sich bei einer bestimmten Temperatur ein dieser Temperatur entsprechender Orientierungsgrad q_1 eingestellt hat, bei weiterer Abkühlung ein dieser Abkühlung entsprechender größerer Orientierungsgrad q_2 in eben diesem Bezirk einstellt. Wenn wir vorab von energetischen Verhältnissen abgehen, so verhalten sich die Häufigkeiten, mit denen sich die Makromolekeln in den durch q_2 und q_1 gekennzeichneten Zuständen aufzuhalten bestrebt sind, wie:

$$e^{-(N/2)\,q_2^2} : e^{-(N/2)\,q_1^2} = e^{-(N/2)(q_2^2 - q_1^2)} : 1\,, \tag{23}$$

[1]) Siehe hierzu R. Becker und W. Döring, Ann. Physik **24** (1935) 719.

Gleichung (23) liefert sozusagen einen geometrischen Konfigurationsfaktor, der angibt, um wieviel günstiger bzw. ungünstiger die Endkonfiguration als die Ausgangskonfiguration ist[1]). Wenn nun bei der Abkühlung eine gewisse Abkühlungsgeschwindigkeit innegehalten wird, so müssen noch die beim Einstellen der Einzelmolekeln in die Vorzugsrichtung zu überwindenden Aktivierungsenergien berücksichtigt werden. Der einfachste Ansatz ist hier der, die Aktivierungsenergie, die aufgewandt werden muß, um in dem Bezirk soviel Einzelmolekeln in die Vorzugsrichtung einzurichten, daß von q_1 ausgehend der Orientierungsgrad q_2 erreicht wird, der Energieänderung zwischen den beiden Zuständen proportional zu setzen.

Für die differentielle Energieänderung des Bezirks bei einer Temperaturänderung um dT gilt, wenn die quadratische Beziehung besteht:

$$E_N = N\varepsilon_0(1-q^2),$$

$$\Delta E_N(q) = -N\varepsilon_0\, 2\,q\,\frac{dq}{dT}\,dT. \tag{24}$$

Für die aufzuwendende Aktivierungsenergie kommt demnach

$$A_N(q) = -N\alpha_0\, 2\,q\,\frac{dq}{dT}\,dT. \tag{24a}$$

$\alpha_0 : \varepsilon_0$ ist der erwähnte Proportionalitätsfaktor. Wenn wir den Ausdruck (24) bei zunehmender Temperatur verwenden wollen, so müssen wir bei abnehmender Temperatur, da dann die „Reaktion" im umgekehrten Sinne verläuft, die Aktivierungsenergie um den Betrag ΔE_n der Wärmetönung zwischen dem Zustand q_1 und dem Zustand q_2 erniedrigen. Da die Aktivierungsenergien für beide Reaktionsrichtungen positiv sein müssen, gilt $\alpha_0 > \varepsilon_0$.

Für die Umwandlungsgeschwindigkeit U erhält man also bei abnehmender Temperatur:

$$U = Z\cdot e^{-(N/2)\,2\,q\,(dq/dT)\,dT}\cdot e^{-(N\alpha_0/kT)\,2\,q\,(dq/dT)\,dT}\cdot e^{(N\varepsilon_0/kT)\,2\,q\,(dq/dT)\,dT}, \tag{25}$$

wenn in (23) für $q_2^2 - q_1^2$ der Ausdruck $2\,q\cdot\frac{dq}{dT}\,dT$ gesetzt wird und Z einen Stoßfaktor bedeutet, der angibt, wieviel Elementarakte in der Zeiteinheit vorkommen, die ein Einrichten einer Einzelmolekel von der einen Richtung in die andere bewirken können. Diese Zahl ist gleich der Zahl der Stöße pro Zeiteinheit innerhalb der Makro-

[1]) Die analoge Beziehung für die Häufigkeit von der wahrscheinlichsten Verteilung lautet in der elementaren Statistik bekanntlich: $W_2 : W_1 = e^{\Delta S/k}$, wenn S die Entropie bezeichnet.

molekel, welche größenordnungsmäßig $N \cdot 10^{13}$ beträgt, da ein Einzelmolekül etwa 10^{13} Schwingungen in der Sekunde ausführt. dT bedeutet dann die in der Zeiteinheit erfolgende Temperaturänderung.

Bei zunehmender Temperatur kommt für die Umwandlungsgeschwindigkeit:

$$U = Z \cdot e^{-(N/2)\, 2q\, (dq/dT)\, dT} \cdot e^{(N a_0/kT)\, 2q\, (dq/dT)\, dT}. \tag{25a}$$

dT besitzt in (25) ein negatives, in (25a) ein positives Vorzeichen. Die Größe $2q \cdot dq/dT$ läßt sich leicht auf calorische Daten zurückführen. Wegen $E_m(q) = E_0(1 - q^2)$ kommt:

$$C_v = \frac{dE_m}{dT} = -E_0\, 2q \frac{dq}{dT}.$$

Die Gleichungen (25) und (25a) nehmen damit die Form an:

$$dT < 0$$

$$U \approx N \cdot 10^{13}\, e^{[(C_v/E_0)(N/2) + (C_v N/RT)(A_0/E_0) - 1)]\, dT}, \tag{26}$$

$$dT > 0$$

$$U \approx N \cdot 10^{13}\, e^{[(C_v/E_0)(N/2) - (C_v N/RT)(A_0/E_0)]\, dT}, \tag{26a}$$

wo $N_L \cdot a_0 = A_0$ gesetzt ist. Die ausschlaggebende Größe ist hier der Exponent der e-Funktion. Setzt man für C_v die außerhalb des engeren Umwandlungsgebietes gültigen Beziehungen (13a) oder (15a) ein, nach denen C_v umgekehrt proportional zu N ist, so erkennt man, daß die Exponenten gar nicht explizit von N abhängen. Nach (26) und (26a) verläuft die Umwandlung dann wegen des Faktors N schneller über die größeren Bezirke. Im eigentlichen Umwandlungsgebiet, wo C_v proportional zu N ist, wird selbst im Falle $A_0 = E_0$ in (26) der Exponent so groß, daß die Umwandlung nur über relativ kleine Bezirke verläuft. Anders ist es bei der Erwärmung [Gleichung (26a)], hier wirken die beiden Glieder im Exponenten einander entgegen, so daß bei $A_0 = E_0$ wegen $E_0 = RT_u/2$ der Exponent im Punkte T_u verschwindet oder bei $A_0 > E_0$, da A_0 meist nicht sehr viel oberhalb E_0 liegen wird, längst nicht so groß wird wie in (26); es wird also hier die Umwandlung über relativ große Bezirke erfolgen. Damit haben wir gerade den oben auf S. 151 qualitativ beschriebenen Sachverhalt rechnerisch bestätigt. Man sieht aber auch, daß unterhalb des Umwandlungspunktes, wenn man wieder in das Gültigkeitsgebiet von (15a) gelangt, sich nach (26) die Tendenz zeigt, die Orientierung wieder in größeren Bezirken vorzunehmen; gelegentlich wird dann sogar ein geringes vorübergehendes Ansteigen

der Temperatur beobachtet[1]), ohne daß aber die entsprechende Temperatur, die beim gleichen Energieinhalt beim Erwärmen vorlag, erreicht wird. Es scheint demnach in diesen wenigen Fällen ein geringes Wachstum der kleinen Bezirke (Keime) möglich zu sein, die Vergrößerung der Bezirke braucht also nicht allein durch Aneinanderlagern der kleineren zu erfolgen. Immerhin ist diese Erscheinung auf sehr wenige Substanzen beschränkt.

Ein merkwürdiger bei der thermischen Hysterese beobachteter Effekt läßt sich im Rahmen unserer Überlegungen jetzt gleichfalls verstehen. Erwärmt man nämlich den Kristall von tiefen Temperaturen kommend bis ins Umwandlungsgebiet hinein, ohne das Umwandlungsgebiet zu überschreiten, und kühlt dann wieder ab, so kommt es ganz darauf an, wie weit man erwärmt hat, ob man auf der gleichen Energie-Temperaturkurve wieder herunterkommt, oder ob man in das Gebiet der Hysteresisschleife im $(E-T)$-Diagramm eindringt, sich dem Abkühlungsast der Hysteresisschleife nähert und dann erst den Teil der Umwandlung rückgängig macht, den man beim Aufheizen erzielt hat[2]). In unserer Sprechweise hieße dies, daß je nachdem, wie weit die Umwandlung fortgeschritten ist, die Abkühlung und Wiederherstellung der Orientierung gleich über große oder erst über kleinere Bezirke erfolgt. Gleichung (26) zeigt sofort, daß, solange Gleichung (15a) wenigstens näherungsweise Gültigkeit behält, die Umwandlung beim Abkühlen über die großen Bezirke verläuft und erst dann, wenn die Umwandlung schon zu weit fortgeschritten ist, die Umwandlung über die kleineren erfolgt.

Aus (26) entnimmt man, daß bei geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit (kleines dT) die Einstellung der Orientierung in etwas größeren Bezirken erfolgt als bei größerer Abkühlungsgeschwindigkeit, es sollten dann zufolge Gleichung (12) beim Wiedererwärmen höhere Molwärmen gefunden werden. Dieser Effekt ist noch nicht eingehend untersucht, immerhin scheinen einige bisher erhaltene Ergebnisse für sein Vorhandensein zu sprechen[3]). Überhaupt kann man aus (26)

[1]) Clusius und Weigand, Z. Elektrochem. **44** (1938) 674. A. Eucken und E. Schröder, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (II. N. F.) **65** (1938). [2]) Eucken und Güttner, loc. cit., zitiert S. 131. [3]) Versuche am CH_4, bei denen die Hysterese untersucht wurde, wobei eine verhältnismäßig geringe Abkühlungsgeschwindigkeit eingehalten werden mußte, lieferten beim Wiedererwärmen höhere maximale C_p-Werte (bis 120 cal) (siehe Eucken und Bartholomé, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (N. F. II) **2** (1936) 51), als sie vorher von Clusius und Perlick

und (26a) für jedes dT und T einen günstigsten Wert von N angeben. Man bemerkt aber sofort, daß (26a) dazu führt, daß oberhalb T_u — insbesondere wenn $A_0/E_0 \approx 1$ — besonders hohe Werte von N die günstigsten sind. Das bedeutet, daß die Umwandlung sich beim Erwärmen oberhalb von T_u noch rascher vollzieht, als dies nach (13a) bei durchweg konstantem N zu erwarten wäre, daß also C_v schneller wieder normale Werte annimmt. Man sieht jetzt, daß ein völlig reversibler Verlauf der Umwandlung, die etwa bei unendlich langsamer Erwärmung und Abkühlung zu erzwingen wäre, aber praktisch unerreichbar ist, über unendlich große Bezirke verlaufen müßte. Dann erhielt man nach Gleichung (15a) und (13a) eine absolut scharfe Umwandlung (Umwandlung erster Art) mit einer etwas höher gelegenen Umwandlungstemperatur als bei großen aber endlichen Bezirken.

Weiter sieht man aus (26), daß bei relativ großem A_0 und extrem hoher Abkühlungsgeschwindigkeit das günstigste N so klein werden kann, daß praktisch keine Orientierung eintritt — ein mit $N = 1$ orientierter Bezirk ist ja identisch mit einem ungeordneten — es ist aber natürlich beim Erwärmen nichts Analoges möglich. Gleichung (26a) zeigt, daß jenseits einer bestimmten Temperatur der Exponent positiv wird, daß also selbst bei sehr raschem Erwärmen eine Aufhebung der Orientierung mit großer Geschwindigkeit eintreten muß. Ein Unterkühlen ist daher wesentlich leichter als eine auch nur geringfügige Überhitzung.

Wir wollen noch für den Fall des linearen Zusammenhanges zwischen $E(q)$ und q die den Gleichungen (26) und (26a) entsprechenden Beziehungen aufstellen. Eine Hysteresiserscheinung wird man hier aber schon im Hinblick auf Gleichung (22) weniger erwarten, da während des größten Teils der Umwandlung die Molwärme gar nicht von N abhängt und diese sich auch gar nicht so stark mit der Temperatur verändert wie im quadratischen Fall. Nur in der Nähe von $T_u/2$ könnte ein Hysteresiseffekt beobachtet werden, da dort die Molwärme noch am stärksten durch N beeinflußt wird.

Das erste Glied in (25), das den geometrischen Faktor darstellt bleibt natürlich unverändert, in den die Energie bzw. die

(Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 319) gefunden wurden (maximal 70 bis 80 cal, welche die Molwärme nur bei der Erwärmung verfolgten und daher keinen Anlaß hatten, ihr Präparat möglichst langsam abzukühlen.

Aktivierungsenergie enthaltenden Gliedern ist überall an Stelle von $2q \cdot dq/dT$ der Ausdruck dq/dT zu setzen. Wegen $E_m = E_0 \cdot (1-q)$ gilt jetzt $(E_0 - E_m)/E_0 = q$ und $C_v/E_0 = -dq/dT$. Wir erhalten somit an Stelle von (26) und (26a):

$$dT < 0$$

$$U \approx N \cdot 10^{13} \cdot e^{[(C_v \cdot N/E_0) \cdot (E_0 - E_m)/E_0 + (C_v \cdot N/RT)(A_0/E_0 - 1)]\, dT}, \tag{27}$$

$$dT > 0$$

$$U \approx N \cdot 10^{13} \cdot e^{[(C_v \cdot N/E_0) \cdot (E_0 - E_m)/E_0 - (C_v \cdot N/RT)(A_0/E_0)]\, dT}. \tag{27a}$$

Im Punkte $T = T_u/2$, wo nach Tabelle 3 $(E_0 - E_m)/E_0$ nahezu gleich 1, wird in (27a) wegen $E_0 = RT_u/2$, wenn wieder $A_0/E_0 \approx 1$, der Exponent sehr klein, so daß die Einstellung beim Erwärmen besser über große Bezirke erfolgt. Da die Molwärme C_v jetzt im Verhältnis zum vorigen Fall klein ist, wird der Unterschied des Exponenten in (27) gegen den in (27a) viel geringer als in (26) und (26a), so daß der Unterschied der Bezirksgröße beim Erwärmen und Abkühlen nicht mehr so stark ist. Nimmt man noch dazu, daß, wie schon erwähnt, die Molwärme hier, selbst im Punkte $T = T_u/2$ längst nicht so stark von N abhängt wie oben, so wird man von einer Hysterese nichts mehr bemerken, zumal selbst im oben behandelten Falle die Hysteresisverschiebung meist nur einige Zehntelgrade beträgt.

Der durch die Experimente gelieferte Tatbestand stimmt damit insofern überein, daß die Hysterese allmählich verschwindet, wenn man zu einer Substanz in steigendem Maße Fremdatome zusetzt, so daß das Umwandlungsgebiet immer mehr verbreitert und die Molwärme im Maximum stark herabgesetzt wird[1]).

---

[1]) Hier läßt sich der merkwürdige Fall des NH_4Cl und ND_4Cl — ND_4Cl besitzt im Gegensatz zum NH_4Cl keine Hysterese (T. Smits und Mc. Gillavry, Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 97; Smits, A. Muller und Kröger, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 177) — insofern einordnen, als die Umwandlung beim ND_4Cl in einem wesentlich breiteren Gebiet stattfindet. Nach S. 134 sollte man allerdings erwarten, daß das schwere Isotop wie beim Methan die schärfere Umwandlung zeigt. Beim Ammoniak liegen die Verhältnisse aber schon deshalb anders, weil hier nur die Ammoniumgruppe an der Rotationsumwandlung beteiligt ist, die Cl-Atome aber gewissermaßen störend einwirken. Außerdem ist die Umwandlungswärme im Vergleich zu der relativ hohen Umwandlungstemperatur beim NH_4Cl sehr gering — beim ND_4Cl noch nicht gemessen — so daß hier besonders extreme Verhältnisse vorliegen, die vielleicht eine besondere Untersuchung benötigen.

Schluß.

Sekundärerscheinungen und ein Ausblick auf das Problem der Nullpunktsentropie.

Die oben gegebene Deutung der Umwandlungsphänomene bezieht sich nur auf die reine Umwandlung, nicht aber gleichzeitig auf die durch die Umwandlung bedingten Sekundärerscheinungen wie z. B. eine Änderung der Gitterstruktur. Da die Gitteränderungen, also die Umwandlung von einem Gittertyp in einen anderen normalerweise über eine Phasenumwandlung erster Art verläuft, so besteht natürlich die Möglichkeit, daß eine der Orientierungsumwandlungen eine Gitterumwandlung einleitet, welch letztere dann der ganzen Umwandlung den Charakter einer Phasenumwandlung erster Art aufprägen kann. Solange die Orientierungsumwandlung allein maßgebend für den Umwandlungscharakter bleibt, wird diese sich, selbst wenn sie von einer Gitteränderung begleitet wird, in einem endlichen Temperaturintervall vollziehen. Die durch die Umwandlung bedingte Volumenänderung hat wiederum Rückwirkung auf die calorischen Eigenschaften, insofern als z. B. nach der Umwandlung ein erhöhter Druck auf die Substanz ausgeübt wird, der die thermische Hysterese beeinflussen kann[1]), daneben bedingt sie den Unterschied von C_p und C_v.

Die hier angegebene Beziehung $E_0 = RT_u/2$ wird durch die sekundären Erscheinungen natürlich in der Weise modifiziert, daß E_0 nach höheren Werten verlagert wird. Außerdem war die Beziehung unter der vereinfachten Annahme abgeleitet, daß für die Einzelmolekel nur zwei Richtungseinstellungen möglich seien. Im allgemeinen wird man aber mit mehr Einstellungen rechnen müssen, wodurch E_0 gleichfalls ein wenig nach oben verschoben wird.

Unsere Überlegungen haben gezeigt, daß die Umwandlungen nur indirekt mit der Rotation der Molekeln im Gitterverband zu tun haben, daß der eigentliche Umwandlungseffekt vielmehr auf einer gemeinsamen Orientierung beruht. Den Namen „Rotationsumwandlung" darf man darum nicht zu wörtlich auffassen, etwa derart, daß unterhalb des Umwandlungspunktes die Einzelmolekeln des Kristalls nur Torsionsschwingungen ausführen können, oberhalb des Umwandlungspunktes aber praktisch frei rotieren; immerhin wird die Einstellung in eine Richtung durch eine Rotation bewirkt.

[1]) Vgl. hierzu die Deutung der thermischen Hysterese durch F. Frank und K. Wirtz, Naturwiss. **26** (1938) 687.

so daß der Name Rotationsumwandlung schon eine Berechtigung besitzt.

Das Auftreten mehrerer Umwandlungspunkte pflegte man im Rahmen der eben angedeuteten extremen Rotationsauffassung als sukzessives Einsetzen der freien Rotation um mehrere Raumrichtungen zu deuten. Die hier entwickelte Orientierungstheorie läßt das Vorhandensein mehrerer Umwandlungspunkte ähnlich als schrittweise Aufhebung von Orientierungen verstehen. So kann etwa unterhalb des tieferen Umwandlungspunktes eine Ausrichtung der Einzelmolekeln in parallelen Geraden vorliegen; zwischen diesen und dem nächsten Umwandlungspunkt aber eine solche in parallelen Ebenen.

Eine interessante Anwendung gestattet die oben entwickelte Theorie auch auf die Frage der Nullpunktsentropie. Wenn nämlich in einem festen Körper die Molekeln sich in genau zwei Weisen einrichten können, wie dies z. B. beim CO und N_2O der Fall ist, wo die Molekülschwerpunkte sich ins Gitter einpassen, das O-Atom aber in eine und die N bzw. das C-Atom in die entgegengesetzte Richtung weisen[1]), so kann es sein, daß die Aktivierungsenergien des Orientierungsprozesses so groß im Vergleich zur Umwandlungswärme ist, daß die Umwandlung sich beim Abkühlen überhaupt nicht innerhalb der verfügbaren Zeiten erzwingen läßt, so wird man, da nunmehr am absoluten Nullpunkt kein ideal geordneter Kristall vorliegt, eine Nullpunktsentropie feststellen, die gerade der Umwandlungsentropie der übergangenen Umwandlung entspricht. Hierfür finden wir sowohl im Falle, daß $E(q)$ linear als auch, daß $E(q)$ quadratisch von q abhängt, wenn N hinreichend groß ist, $S_u \approx E_0/T_u = R/2 \approx 1{\cdot}0$ e.s.E.; ist N nur so groß, daß das Umwandlungsintervall breiter wird, so findet man hierfür, da der Hauptanteil der Umwandlung unterhalb T_u geleistet wird, einen etwas höheren Wert. Man kann vielleicht mit 1·0 bis 1·1 e.s.E. rechnen. Die Wahl der Größe N scheint hier vorab noch mit einer gewissen Willkür behaftet, man muß aber wohl bedenken, daß die eine gemeinsame Ausrichtung bedingende Wechselwirkungskraft zwischen den Einzelmolekeln nur ein gewisses maximales N zulassen, welches auch bei der Bestimmung derjenigen Größe der Bezirke, über die die günstigste Einstellung der Umwandlung geschah — die wir anläßlich der Untersuchung der thermischen Hysterese vornahmen — nicht überschritten werden

[1]) Die zwei möglichen Einstellungen sind also CO und OC bzw. NNO und ONN.

kann. Dieses maximale N, das übrigens durch die Größe der Aktivierungsenergie nicht beeinflußt wird, hat man hier wohl einzusetzen. Im übrigen spielt der genaue Wert von N meist keine große Rolle, da die Entropie durch ihn nur unwesentlich beeinflußt wird. Beim CO und N_2O sind nur in der Tat Nullpunktsentropien vom angegebenen Betrage gefunden worden[1]), auch beim NO liegt die gefundene Nullpunktsentropie von 0·75 e.s.E. vielleicht noch innerhalb der Fehlergrenzen bei diesem Wert. Man braucht also hier nicht mit einer partiellen Einstellung der Orientierung zu operieren, wie es erforderlich wird, wenn man als theoretischen Wert für die Nullpunktsentropie in diesen Fällen den Ausdruck: $R \cdot \ln 2 = 1{\cdot}38$ e.s.E. nimmt, den man erhält, wenn man mit Einzelmolekeln rechnet, die sich in zwei Richtungen einzustellen vermögen, wenn man also das maximale N als $N_{max} = 1$ setzt. Man darf also die gegenseitige Koppelung der Einzelmolekeln in geordneten Verbänden bei der Bestimmung der Nullpunktsentropie nicht außer acht lassen. Nach den letzten Bemerkungen muß man allerdings mit isolierten Molekeln operieren, wenn die für die Koppelung verantwortlichen Kräfte zu gering sind; so erhält man z. B. beim CH_3D zufolge der vier möglichen Lagen des D-Atoms am Methantetraeder als Nullpunktsentropie den Betrag $R \ln 4$, da der Unterschied der Kräfte bei der verschiedenen Lage des D-Atoms zu gering ist.

Das HD scheint hier eine Ausnahme zu bilden, da man wegen der beiden möglichen Lagen des D-Atoms bei ungeordneter Lage der HD-Molekeln im Kristall eine Nullpunktsentropie der Größe $R \ln 2$ erwarten würde, während von Clusius, Popp und Frank (loc. cit.) hierfür innerhalb der Fehlergrenzen ein Wert von $R \ln 1 = 0$ gefunden wurde. Wenn man also nicht annehmen will, daß bei den erreichten tiefen Temperaturen eine gemeinsame Ausrichtung der HD-Molekeln stattgefunden hat, so ist noch zu begründen, warum die beiden vom klassischen Standpunkt verschiedenen Orientierungen HD und DH im Kristall quantenmechanisch nur einen Zustand darstellen. Bedenkt man nun, daß die beiden klassisch gesehen stabilen Einstellungen HD und DH durch einen Potentialberg voneinander getrennt sind, durch den die Molekel selbst am absoluten Nullpunkt vermittels eines Tunneleffektes äußerst rasch hindurchschwingen bzw. rotieren kann, so sieht man, daß die einzelne Lage

[1]) K. Clusius, L. Popp und A. Frank, Physica 4 (1937) 1105.

der Molekel sich nur eine sehr kurze Zeit Δt hält. Der Energieunterschied ΔE zwischen den Lagen HD und DH einer Molekel ist aber auch extrem klein. Hier gilt nun offenbar $\Delta t \cdot \Delta E \ll h$, daher kann man die beiden klassisch als verschiedene anzusprechende Zustände quantenmechanisch nicht mehr als zwei getrennte stationäre Zustände im Kristall ansehen[1]). Man kann daher auch sagen, daß die beiden Isotopen H und D in ihren Eigenschaften innerhalb des Kristalls so ähnlich werden, daß man die Molekel ebenso ansehen darf wie eine H_2- oder D_2-Molekel und hat daher hier eine Analogie zum GIBBSschen Paradoxon, nach dem ja die Unterscheidbarkeit mehrerer Partikel immer zu einer Mischentropie führt, die in dem Moment verschwindet, wo die Teilchen ununterscheidbar werden.

Anhang.

Es sei noch der Beweis der auf S. 140 gebrauchten asymptotischen Beziehung:

$$\int_0^{\sqrt{\beta^*}} e^{+\zeta^2} d\zeta \approx \frac{e^{\beta^*}}{2\sqrt{\beta^*}} \cdot \frac{1}{1 - 1/2\beta^*} \tag{14}$$

nachgeholt. Hierzu gelangt man wie folgt: Die Substitution $\zeta^2 = u$ führt zu:

$$\int_0^{\sqrt{\beta^*}} e^{\zeta^2} d\zeta = \frac{1}{2}\int_0^{\beta^*} u^{-1/2} e^u\, du = \frac{1}{2}\int_0^{\beta^*} e^{u - 1/2 \ln u}\, du.$$

Setzen wir weiter $u = \beta^* - s$, so entsteht:

$$\int \ldots d\zeta = \frac{1}{2}\int_0^{\beta^*} e^{\beta^* - s - 1/2 \ln(\beta^* - s)}\, ds = \frac{1}{2} e^{\beta^*} \int_0^{\beta^*} e^{-s - 1/2 \ln(1 - s/\beta^*) - 1/2 \ln \beta^*}\, ds$$

$$= \frac{e^{\beta^*}}{2\sqrt{\beta^*}} \left[\int_0^{\vartheta} e^{-s + 1/2 s/\beta^* - 1/2(\ln(1 - s/\beta^*) + s/\beta^*)}\, ds + \int_{\vartheta}^{\beta^*} \frac{e^{-s}}{\sqrt{1 - s/\beta^*}}\, ds \right],$$

wo ϑ einen geeigneten Zwischenwert zwischen 0 und β^* bedeutet, der, wenn β^* groß genug ist, so gewählt werden kann, daß

$$\left(\ln\left(1 - \frac{s}{\beta^*}\right) + \frac{s}{\beta^*}\right)$$

---

[1]) Die Tatsache, daß es entartete Zustände gibt, bei den $\Delta E = 0$ ist, kann nicht als Gegenbeispiel angeführt werden, da bei diesen t unendlich groß wird (z. B. beim Rotator die Rotationszustände $e^{+mi\varphi}$ und $e^{-mi\varphi}$). — Von CLUSIUS, POPP und FRANK (loc. cit.) werden verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für den Effekt angedeutet, von denen eine der hier gegebenen ziemlich nahe kommt, ohne daß sich die Autoren aber auf eine bestimmte Erklärung festlegen.

für $s < \vartheta$ von der Ordnung $(s/\beta^*)^2$ ist, und wegen $\int\limits_0^{\beta^*} \frac{ds}{\sqrt{1 - s/\beta^*}} = \frac{\beta^* \pi}{2}$ das zweite Integral, dessen Wert dann kleiner als $\beta^* e^{-\vartheta} \pi/2$ ausfällt, neben dem ersten vernachlässigt werden darf. Da bei großem β^* die in s quadratischen Glieder des Exponenten des ersten Integrals aber erst dann für den Integranden prozentual ins Gewicht fallen, wenn dieser so klein geworden ist, daß das Integral praktisch seinen Grenzwert bereits erreicht hat, so dürfen wir die in s quadratischen Glieder einfach vernachlässigen und das Integral ersetzen durch:

$$\int\limits_0^{\vartheta} \ldots ds = \int\limits_0^{\infty} e^{-(1 - 1/2\beta^*) s} ds = \frac{1}{1 - 1/2\beta^*},$$

womit (14) bereits bewiesen ist.

Herrn Prof. Dr. A. Eucken danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein reges Interesse und manche fördernde Diskussion während ihrer Durchführung.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Juli 1939.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 39. 1200.